

**FOSİL KAYNAKLARIN YAGLI TOHUMLAR İLE
BİRLİKTE PİROLİZİ VE ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ**

EMRE GÜRLEYİK

**Yüksek lisans Tezi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Şubat-2006**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOSİL KAYNAKLARIN YAGLI TOHUMLAR İLE BİRLİKTE PİROLİZİ VE ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ

Emre GÜRLEYİK

Yüksek lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

2006, 144 Sayfa

Bu çalışmada Aspir yağlı tohumu ile Seyitömer linyitlerinin çeşitli koşullarda birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler Sabit yatak piroliz reaktöründe, statik piroliz koşullarında yürütülmüş, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve linyit- aspir karışma oranının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen sıvı ve katı ürünler üzerinde yürütülen spektroskopik ve kromatografik çalışmalar ile elde edilen sıvı ve katı ürünün yapısı incelenmiştir. Çalışmalar sonunda en yüksek sıvı ürün verimine, %34 ile aspir-lyenit karışma oranının 9/1, Piroliz sıcaklığının 550°C ve ısıtma hızının 7 °C / dak. Koşullarında ulaşıldığı belirlenmiştir. Yapılan analizler sonunda elde edilen sıvı ürünün enerji kaynağı ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Birlikte piroliz, piroliz, Aspir, Linyit, Sentetik yakıt

ABSTRACT

MSc Thesis

CO-PYROLYSIS OF SAFFLOWER SEED AND SEYITOMER LIGNITES AND COMPOSITION OF PRODUCTS

Emre GÜRLEYİK

MSc Thesis

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

2006, 144 pages

In this study, co pyrolysis of safflower seed and seyitömer lignite have been conducted under various pyrolysis conditions. Experiments were performed to investigate, pyrolysis temperature, heating rate, particle size and the mixing ratio of safflower seed – lignite on product yields and compositions. In addition, the pyrolysis oil obtained at the different conditions were characterized by using some spectroscopic and chromatographic techniques. The maximum oil yield of 34% was obtained at the pyrolysis temperature of 550 °C , heating rate of 7 °C /min. and the mixing ratio of 9/1 safflower seed- lignite. The chemical characterization has shown that the oil obtained from co-pyrolysis of safflower seed- lignite can be used as a fuel and chemical feedstock.

Keywords: Co-pyrolysis, Pyrolysis, Safflower, Lignite, Synthetic fuel

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, tezimin gerçekleşmesi için gerekli çalışma ortamını sağlayan, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar ilgilenen, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman destek olan hocam Prof.Dr.Ö.Mete KOÇKAR'a,

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşım Serkan BEKAR'a ,

Tezimin düzeltilmesinde yardımlarını esirgemeyen Yar.Doç.Dr. Özlem ONAY'a,

Beni yetiştiren ve hayatımın her kademesinde bana destek olan Aileme,

Çalışmalarımın her aşamasında bana sabırla yardımcı olan ve fedakarlık gösteren, her zaman yanımda olan nişanlım Ebru HAMLAMAZ'a teşekkür ederim.

Emre GÜRLEYİK
Şubat - 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ	13
2.1. Enerji Kaynakları	13
2.2. Enerji Kaynaklarının Genel Görünümü.....	14
2.2.1. Dünya enerji kaynaklarına genel bakış.....	15
2.2.2. Türkiye enerji kaynaklarına genel bakış.....	18
2.3. Fosil Yakıt Tüketiminin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	21
2.4. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları	23
2.4.1. Güneş enerjisi.....	24
2.4.2. Rüzgar enerjisi.....	26
2.4.3. Jeotermal enerji	28
2.4.4. Hidrolik enerji	30
2.4.5. Hidrojen enerjisi	31
2.4.6. Biyokütle enerjisi	32
3. BİYOKÜTLE	33
3.1. Biyokütle Tanımı.....	33
3.2. Biyokütle Kaynakları	34
3.2.1. Tarımsal kalıntılar	35
3.2.2. Orman ürünleri	38
3.2.3. Enerji bitkileri	39
3.2.4. Su bitkileri	41
3.2.5. Hayvansal atıklar	42
3.2.6. Şehirselle ve endüstriyel atıklar	44
3.3. Biyokütle Potansiyeli	45
3.4. Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle	51
4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	54
4.1. Fiziksel Süreçler.....	55
4.1.1. Kurutma.....	55
4.1.2. Briketleme	55
4.1.3. Parçacık boyutunun küçültülmesi.....	55
4.1.4. Özütleme - Ayırma.....	56
4.2. Biyolojik ve Biyokimyasal Süreçler.....	57
4.2.1. Biyolojik Süreçler	57
4.2.2. Fermantasyonla Alkol Eldesi	58
4.3. Termokimyasal Süreçler	59
4.4. Isıl Süreçler	63
4.4.1. Yanma	63
4.4.2. Gazlaştırma.....	64
4.4.3. Sıvılaştırma.....	65

5. PİROLİZ.....	67
5.1. Piroliz ürünleri	69
5.1.1. Birincil Ürünler	70
5.1.2. İkincil Ürünler	73
5.1.3. Birincil ve İkincil Ürünlerin Karşılaştırılması.....	74
5.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler	75
5.3. Sıvı Ürünün Analizi ve Diğer Yakıt Kaynaklarıyla Karşılaştırılması	81
5.4. Biyokütle Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar	83
5.5. Kömür Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar	90
6. BİRLİKTE PİROLİZ	95
7. ASPİR BİTKİSİ HAKKINDA GENEL BİLGİ	97
7.1. Aspir Bitkisinin Tarihi ve Önemi	97
7.2. Türkiye’de Aspir Bitkisinin Tarihçesi.....	100
7.3. Aspir Bitkisi Üzerine Botanik Bilgi	102
7.4. Aspiden Elde Edilen Ürünler	103
8. KÖMÜR VE LİNYİT HAKKINDA GENEL BİLGİ	105
8.1. Kömür	105
8.2. Linyit.....	106
8.3. Türkiye’ nin Linyit Rezervleri Linyitlerin Üretimi ve Özellikleri	107
9. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR.....	110
9.1. Kullanılan Örneklerin Özellikleri.....	110
9.2. Nem Tayini.....	111
9.3. Kül Miktarı Tayini	111
9.4. Uçucu Madde Miktarı Tayini	112
9.5. Hammaddenin Pirolizi.....	112
10. DENEYSSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	114
10.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	114
10.2. Aspir pirolizi Sonuçları	115
10.3. Linyit pirolizi Sonuçları	125
10.4. Aspir Linyit Karışımının Birlikte piroliz Sonuçları	135
11. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	144
KAYNAKLAR.....	135

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Biyokütleden enerji üretimi	34
4.1. Bitkilerin işlenmesinde gerekli temel işlemler.....	55
4.2. Biyokütleden elde edilen ürünler	56
5.1. Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler.....	70
5.2. Piroliz sıvılarından yakıt ve elektrik üretimi.....	74
5.3. Alıkonma zamanı, yüksek sıcaklık ve ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak ürün dağılımı.....	76
8.1. Uluslar arası kömür sınıflandırması	106
10.1. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklığında elde edilen ürün dağılımları	117
10.2. Yüksek ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklığında elde edilen ürün dağılımları	120
10.3. Farklı ısıtma hızlarında piroliz sıcaklığına bağlı olarak sıvı ürün veriminin değişimi.	121
10.4. Farklı ısıtma hızlarında piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşüm veriminin değişimi	121
10.5. Farklı parçacık boyutunda piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşüm veriminin değişimi	124
10.6. Farklı parçacık boyutunda piroliz sıcaklığına bağlı olarak sıvı ürün veriminin değişimi	124
10.7. $2,36 > D_p > 1.70$ mm parçacık boyutundaki ve düşük ısıtma hızında ($7^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri.....	133
10.8. $1,0 > d_p > 0,5$ mm parçacık boyutundaki ve düşük ısıtma hızında ($7^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri.....	134
10.9. $1,0 > d_p > 0,5$ mm parçacık boyutundaki ve düşük ısıtma hızında ($40^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri.....	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Dünya birincil enerji kaynakları.....	15
2.2. Dünya fosil yakıt üretimleri	17
2.3. Dünya fosil yakıt tüketimleri	17
2.4. Türkiye enerji kaynakları üretim ve tüketim kaynakları.....	19
2.5. Türkiye fosil yakıt üretimi	20
2.6. Türkiye fosil yakıt tüketimi.....	21
2.7. Bölgelere Göre Güneş Enerjisi Potansiyeli.....	26
2.8. Türkiye Elektrik Enerji Üretimi	31
3.1. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri	35
3.2. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri	37
3.3. Çeşitli bitkiler için büyüme mevsimlerindeki kısa dönem fotosentez enerji verimlilik değerleri	40
3.4. Çeşitli bitkiler için büyüme mevsimlerindeki uzun dönem fotosentez verimlilik değerleri	40
3.5. Bazı enerji kaynaklarının biyogaz ile karşılaştırılması	43
3.6. Dünyadaki biyokütle enerjisi kullanımı	46
3.7. Türkiye’de 1981-1982 yılında oluşan toplam tarımsal biyokütle miktarı	48
3.8. Türkiye ormanlarının istatistiksel değerleri	49
3.9. Enerji ormanlarından elde edilebilecek odun üretim tahminleri.....	50
3.10. Tezek ve bitki atıkları üretimi	50
4.1. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri	54
4.2. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünleri ve kullanım alanları.....	60
4.3. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinin özellikleri	60
4.4. Birincil termokimyasal dönüşüm ürünleri ve teknolojileri	61
4.5. İkincil ürünler ve dönüşüm yöntemleri	62
5.1. Piroliz teknoloji değişkenleri	68
5.2. Piroliz teknolojilerine ait bazı örnekler.....	69
5.3. Char kullanım alanları.....	71
5.4. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması-genel veriler	72
5.5. Piroliz proseslerinin özellikleri	75
5.6. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları	81
7.1. Dünyada Aspir Üretimi yapan Ülkelerin, Ekiliş, Üretim ve Verim Durumu	100
7.2. Türkiye’de aspir üretim, ekiliş ve verim durumu.....	101
8.1. Kömür rankı ile kimyasal değişim	106
8.2. Bazı Türk linyitlerinin elementel analizleri	108
8.3. Bazı Türk linyitlerinde su ve kül miktarları.....	109
10.1. Aspir bitkisi analizi	114
10.2. Linyit kömürünün analiz sonuçları	114
10.3. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 400°C’de yapılan piroliz deney sonuçları.	115
10.4. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları.	115
10.5. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	116
10.6. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	116

10.7. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	117
10.8. Yüksek ısıtma hızında (40 °C/dk) 400°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	118
10.9. Yüksek ısıtma hızında (40 °C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	118
10.10. Yüksek ısıtma hızında (40 °C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	119
10.11. Yüksek ısıtma hızında (40 °C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	119
10.12. Yüksek ısıtma hızında (40 °C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	120
10.13. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	122
10.14. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	122
10.15. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	123
10.16. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	123
10.17. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 400°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	125
10.18. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	126
10.19. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	126
10.20. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	127
10.21. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 400°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	127
10.22. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	128
10.23. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	128
10.24. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	129
10.25. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	129
10.26. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	130
10.27. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	130
10.28. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deney sonuçları	131
10.29. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları.....	131

10.30. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları.....	132
10.31. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %10 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	136
10.32. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %33 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	136
10.33. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %33 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	137
10.34. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %33 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	137
10.35. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %50 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	138
10.36. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %50 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	138
10.37. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %50 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	139
10.38. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %66 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	139
10.39. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %66 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	140
10.40. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %66 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	140
10.41. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %90 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	141
10.42. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dak.) yapılan %33 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	142
10.43. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dak.) yapılan %50 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	142
10.44. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dak.) yapılan %66 aspir birlikte piroliz deney sonuçları.....	143

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- tep** : Ton petrol eşdeğeri
Mtep : Milyon ton petrol eşdeğeri
Gtep : Giga ton petrol eşdeğeri
Mton : Milyon ton
MW : Mega watt
GWh : Giga watt-saat
kW : Kilo watt
kWh : Kilo watt-saat
kcal : Kilo kalori
TWh : Tera watt-saat
MJ : Mega joule
GJ : Giga joule
OECD: Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı

1. GİRİŞ

Genel olarak, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemi olarak tanımlanan piroliz yöntemi, termokimyasal dönüşüm süreçleri içerisinde; gazlaştırma, sıvılaştırma ve doğrudan yanma ile birlikte yer almaktadır.

Piroliz sonucunda oluşan ürünlerin sıvı, katı ve gaz dağılımları, pirolizin gerçekleştirildiği koşullara bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle pirolizi etkileyen temel faktörler olan piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı, hammaddenin seçimi gibi parametrelerin ve bunların birbirleri olan ilişkilerinin araştırılması büyük önem taşımaktadır.

Özellikle, piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün, petrol eşdeğeri olması, kolaylıkla depolanabilir, taşınabilir ve ölçülebilir özellikleri ile gerek enerji ve gerekse kimyasal hammadde kaynağı olarak giderek önem kazanmaktadır. Bu açıdan, pirolizde, oluşan sıvı ürün veriminin artırılması giderek önem kazanan ve araştırmacıların üzerinde yoğunlaştığı bir alandır.

Son yıllarda, direkt kullanımları hava kirliliği açısından sorun olarak görülen fosil kaynakların, çeşitli yakıtlarla birlikte pirolizi (co-pyrolysis) ile, pirolizde elde edilen sıvı ürün veriminin artırılması çalışmaları giderek önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, ülkemizde önemli bir fosil kaynak durumunda olan seytömer linyitlerinin, tarımsal biyokütle kaynağı olan aspir yağlı tohumu ile birlikte pirolizi gerçekleştirilerek, gerek düşük kaliteli linyitlerin etkin ve verimli kullanımının sağlanması ve gerekse tarımsal ürün olan aspir tohumlarının yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılması amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmada, aspir yağlı tohumları ile seytömer linyitlerinin birlikte pirolizi ile elde edilen sıvı ürün verimine en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır. Deneyle, sabit yatak piroliz reaktöründe statik koşullarda yürütülmüş, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve linyit- aspir karışma oranının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen sıvı ve katı ürünler üzerinde yürütülen spektroskopik ve kromatografik çalışmalar ile elde edilen sıvı ve katı ürünün yapısı incelenmiştir. Çalışmalar sonunda en yüksek sıvı ürün verimine, % 90 aspir-lyenit karışma oranında 550°C piroliz sıcaklığında ve 7°C/dak. ısıtma hızında % 34.4 ile ulaşılmıştır.

2. ENERJİ

Ülkemizde ve dünya ülkelerinde sosyal ve ekonomik kalkınmanın en önemli temel girdisi enerjidir. Bir toplumun gelişmişlik ölçütü, harcadığı enerji miktarıdır. Medeniyet tarihinde enerji türlerinin gelişerek artması ile bilim ve teknolojinin de aynı ölçüde arttığı görülür. Nüfus ve üretimdeki artış, enerjiye olan ihtiyacı da, enerji kaynaklarının önemini de artırmaktadır.

Teknolojik yenilikler ve iletişim alanında kaydedilen ilerleme ile birlikte dünyanın büyük bir pazara dönüşme süreci içine girmiş olması, ekonomik kalkınmaya yeni boyutlar getirmektedir. Bu açıdan, sadece ulusal düzeyde değil, uluslar arası alanda da hızla yeni enerji kaynaklarının bulunması yönünde çalışmalar yürütülmektedir [1].

Günümüzde artan çevre bilinci ve mevcut kaynakların tükenebilir olması nedeniyle, mevcut enerjiyi fazla üretimle arttırmak yerine zaten sınırlı olan enerji kaynaklarının rasyonel kullanılmasıyla enerji tasarrufu sağlamak ve mevcut enerjiyi daha verimli hale getirmek düşüncesi hakim olmaktadır.

2.1. Enerji Kaynakları

Ekonomik gelişimin en önemli girdisi olan enerji, oluşum kaynaklarına göre sınıflandırılabilir :

a) Kendini yenilemeyen enerji kaynakları: Uranyum ve toryum gibi çekirdeksel kaynaklardır. Oluşumları, dünya ve yer kabuğu ile beraber milyonlarca yıl öncesine dayanır. Bu kaynaklar sabit bir miktarda bulunmakta ve kullanıma bağlı olarak bir süre sonra tükeneceklerdir.

Kendini yenilemeyen ancak yer kürenin 10^{21} m³'lük bir hacmi olduğu göz önüne alındığında bol miktarda bulunduğu kabul edilen bir enerji kaynağı da jeotermal enerjidir. Her ne kadar bu kaynağın, içindeki ışın saçan maddelerle kendi ısısını koruduğuna ilişkin görüşler varsa da temelde bu kaynak da dünyanın oluşumuyla birlikte oluşmuş bir kaynaktır.

b) Kendini uzun sürede yenileyebilen enerji kaynakları: Bu kaynaklara en iyi örnek fosil yakıtlardır. Fosil yakıtlar Kambriyen denilen ve bundan yaklaşık 500 milyon sene önce hüküm sürmüş olan bir jeolojik devirde yaşamış canlı

organizmaların değişime uğramış olan kalıntıları olarak meydana gelmiştir ve Oluşumları milyonlarca yıl alan bir süreçtir.

Bu enerji kaynaklarının kendilerini yenileme hızı, tüketim hızının 300 000 katı dolaylarında gerçekleştiği için bir süre sonra tükeneceği tahmin edilmektedir.

c) Kendini kısa sürede yenileyebilen enerji kaynakları: Bu kaynaklara örnek olarak da biyokütle, güneş, rüzgar ve su gücü verilebilir. Biyokütle, güneş enerjisini depolayarak gelişen odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya v.b), karbon-hidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, v.b), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum.vb.), bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b), hayvansal atıklar ile şehirselle ve endüstriyel atıklar olarak tanımlanabilir. Üretim ve tüketim hızları aynı tutulursa tükenmeyecek bir enerji kaynağıdır. Akarsular ise en önemli su gücü kaynaklarıdır. Su kaynakları tükenmez ve temiz bir kaynak olarak değerlendirilebilir.

Kalkınmanın temel unsuru olan enerjinin sağlanmasında ana kaynak olan fosil yakıtların gelişmiş sanayi toplumları ve gelişmekte olan ülkelerde de hızla tüketilmesi, enerji ithal eden ülkeleri kömür, petrol, doğal gazdan elde edilen hammadde ve enerjiyi başka doğal kaynaklardan üretmeyi sağlayacak yeni teknolojileri geliştirme çabasına yöneltmiştir.

Çevreyi kirleten ve tükenebilir enerji kaynaklarına alternatif olacak enerji ve kimyasal hammadde kaynakları araştırılmaktadır. Toplumsal duyarlılığın arttığı çevreyi koruma bilinci odaklı üretim yöntemlerinin geliştirilmesi sanayileşmiş toplumların önceliği haline gelmiştir. Günümüzde katı atıkların oluşturduğu çevre kirliliği sorunu büyük boyutlara ulaşmış, geri kazanım ve temiz üretim yöntemleri üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır.

2.2. Enerji Kaynaklarının Genel Görünümü

Bu bölümde, ülkemizde ve dünyada bulunan ve yaygın olarak kullanılan enerji kaynakları, bu kaynakların üretim ve tüketim miktarları, çevresel etkileri özetlenmiş ve alternatif enerji kaynakları incelenmiştir.

2.2.1. Dünya enerji kaynaklarına genel bakış

Dünya genelinde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı, birincil enerji kaynakları olarak bilinen petrol, kömür ve doğalgaz ile karşılanmaktadır. Bu birincil enerji kaynakları halen dünya enerji ihtiyacının %77' sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında %74 olacağını öngörmektedir [2]. Dünya fosil enerji kaynakları içinde %75-80'lik bir paya sahip olan kömür en önemli yeri tutmaktadır. Petrol %10-15, doğalgaz ise %8-13 oranında bulunmaktadır [3]. Dünya birincil enerji kaynakları, 1999 sonu yılı rezervleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Dünya birincil enerji kaynakları

Bölge	Petrol (Milyar ton)	Doğalgaz (trilyon m3)	Kömür (milyar Ton)	
			Taşkömürü	Linyit
Kuzey Amerika	8,4	7,3	116,7	139
Ota ve Güney Amerika	12,9	6,3	7,8	13,7
Avrupa	2,7	5,1	41,7	80,4
Eski SSCB ülkeleri	9	56,7	97,5	132,7
Orta Doğu	91,5	49,5	0,2	-
Afrika	10	11,2	61,2	0,2
Asya ve Okyanusta	5,9	10,3	184,4	107,9
Toplam	140,4	146,4	509,5	474,7

Taşkömürü, dünya konvansiyonel enerji varlığının en büyük bölümünü oluşturmakta ve dünyanın taşkömürü ve linyit rezervlerinde ise yaklaşık %24,2 pay ile ABD ve %23,4 pay ile eski SSCB ülkeleri en önde yer almaktadır. Çin %11,6, Avustralya %9,2, Hindistan %7,6 payla bu ülkeleri takip etmektedir. Türkiye'nin toplam kömür rezervi ise bu rezervler içinde %0,1 pay almaktadır. Dünya kömür rezervlerinin üretim miktarı göz önüne alındığında diğer birincil enerji kaynaklarına göre daha uzun süre kullanılabileceği görülmektedir.

Önemli birincil enerji kaynağı petrolün dünya petrol rezervlerinde %65 ile Ortadoğu ülkeleri en büyük payı almaktadır. İkinci sırayı ise %9,2'lik pay ile Orta ve Güney Amerika almaktadır. Ülke bazında bakıldığında ise Suudi Arabistan %25 ile birinci sırada yer almaktadır. Üretimi, taşınması ve kullanımındaki kolaylıklar nedeni ile 20. yüzyılda hem enerji kaynağı hem de petrokimya endüstrisi girdisi

olarak sınırlı rezervlerine rağmen büyük bir hızla tükenmekte olan petrol, 3000'den fazla kullanım alanıyla yaşamımızda vazgeçilmez bir yer tutmaktadır. Endüstri, güç santralleri, ısınma ve ulaşım sektörlerinde yaygın olarak kullanılan petrol, politik ve stratejik bir enerji kaynağıdır. Organik madde üretiminin %95'inin petrol ve doğal gaz kökenli olduğu tahmin edilmektedir [4].

Dünya doğal gaz rezervlerinde eski SSCB ülkeleri %38,7 gibi çok büyük bir payla yerlerini korumaktadır. Bu ülkeler arasında ise Rusya federasyonu %34,4'lük pay ile birinci sırada yer almaktadır

Hızla artan çevre kirliliği, dünyada temiz yakıt arayışlarını zorunlu hale getirmiş, bunun sonucu olarak pek çok doğal gaz rezervi saptanmıştır. Bu çalışmalar sonucu dünya doğal gaz rezervlerinde 1998 yılında %1.1 oranında bir artış olmuş ve 146.4 trilyon m³ seviyesine ulaşmıştır. Dünya toplamı içerisinde Rusya Federasyonu toplam gaz rezervi 48.14 trilyon m³ olup, %33'lük pay ile ülkeler arasında birinci sıradaki yerini korurken, bunu 22.94 trilyon m³ ve %16 pay ile İran takip etmektedir. Dünya doğal gaz rezervlerinin kullanılabilme süresi yaklaşık 63 yıl olarak belirlenmiştir.

Rezervlerin kullanılabilme süreleri 1998 yılı verilerine göre, petrolde 41, doğal gazda 63 ve kömürde 218 yıl olarak belirlenmiştir [1]. Varolan kömür miktarı, diğer konvansiyonel kaynaklara kıyasla dünya gereksinimini uzun yıllar karşılayabilecek düzeydedir. Ancak, kömür kullanımının özellikle atmosferdeki sera etkisine ve asit yağmurlarına neden olduğu yapılan araştırmalardan görülmektedir. Bu çevresel değişim olasılığı, kömürün değerlendirme alanlarını daraltmakta, çevresel etkinin dışında ulaşım sektöründe kömür kullanımının çok sınırlı olması da petrol varlığının dikkatli bir şekilde değerlendirilmesini gündeme getirmektedir [4].

Elbette ülkeler sahip olduğu bu rezervlerin tamamını üretime geçirememektedir. Çizelge 2.2'de ülkeler bazında birincil enerji kaynakları üretim miktarı verilmiştir. Çizelge 2.3'de 2000 yılına ait dünya fosil yakıt tüketimleri görülmektedir.

Çizelge 2.2. Dünya fosil yakıt üretimleri

Bölge	Petrol (Milyon ton)	Doğalgaz (milyon TEP)	Kömür (milyon Ton)	
			Taşkömürü	Linyit
Kuzey Amerika	641,1	666,1	624,5	1931,7
Orta ve Güney Amerika	340,2	85,7	31,5	457,4
Avrupa	329,4	254,2	254,4	838,0
Eski SSCB ülkeleri	370,0	590,5	185,9	1146,4
Orta Doğu	1052,0	168,6	0,8	1221,4
Afrika	355,0	102,3	122,1	579,4
Asya ve Okyanusta	364,5	229,4	884,3	1478,2
Toplam	3452,2	2096,8	2103,5	7652,5

Çizelge 2.3. Dünya fosil yakıt tüketimleri

Bölge	Petrol		Doğalgaz		Kömür		Toplam	
	MİEP	%	MTEP	%	MTEP	%	MTEP	%
Kuzey Amerika	1047	46	651	29	581	25	2379	28
Orta , Gün. Amerika	219	68	84	26	21	6	424	5
Avrupa	755	50	400	27	348	23	1603	19
Eski SSCB ülkeleri	182	22	483	58	171	20	936	11
Orta Doğu	215	56	158	42	7	2	480	6
Afrika	116	46	47	19	89	35	352	5
Asya ve Okyanusya	929	44	241	12	913	44	2183	26
Toplam Dünya	3463	45	2064	27	2130	28	8357	100

Enerji tüketimi, ekonomik değeri ve kullanım kolaylıkları nedeniyle katı yakıt ağırlıklı bir tüketimden, petrol ve gaz yakıt ağırlıklı bir tüketime yönelmiştir. 1950'li yıllarda petrol ve gazın toplam tüketim içindeki payı %37'den, 1970'li yıllarda %64'e yükselmiş, ancak 1991 yılında bu değer %61 olarak gerçekleşmiştir.

Bu gerilemenin temel nedeni gelişmiş batı ülkelerince sürdürülen çalışmalar ve alınan önlemler sonucunda ve yaşanan siyasi petrol krizi etkisi ile 1980'li yıllardan sonra petrol tüketiminin azaltılması ve alternatif kaynakların geliştirilmesi ivme kazanmıştır.

2.2.2. Türkiye enerji kaynaklarına genel bakış

Ülkemizin enerji kaynakları incelendiğinde üretimin tüketimi karşılamadığı görülmektedir. Petrol, kömür, doğalgaz rezervlerimizin dünya rezervleri içerisindeki yeri, kaynak zengini olmadığımızı göstermektedir. Hemen hemen tüm konvansiyonel enerji kaynakları ile yeni ve yenilenebilir enerji kaynağımız olmasına karşın, bu kaynaklar nitelik ve miktar olarak yeterli bulunmamaktadır.

Enerji kaynaklarına sahip olma ve kullanma açısından bakıldığında kalkınma çabası içerisinde bulunan ülkemizin durumu diğer gelişmekte olan ülkelerin görünümünden farksızdır. Türkiye'de birincil enerji kaynaklarının üretim ve tasarrufuna paralel olarak, yenilenebilir enerji kaynaklarından daha çok yararlanmak için yapılan çalışmalar son yıllarda hızlandırılmıştır. Yerli kaynak aramaları ile üretimin arttırılmaması durumunda enerji yönünden daha çok dışa bağımlılığın artması kaçınılmaz olacaktır [5].

Enerji talebimizin yurtiçi üretimle karşılanma oranı 1990 yılında %47.7 iken 1995'te %41.5, 1996'da %38.8, 1997'de %37.8, 1998'de %38.9 olmuştur. Bu oranın 2010 yılında iki adet nükleer santralin devreye alınması programlandığından %28, 2020 yılında ise %24 olması beklenmektedir [1].

Enerji tüketiminde toplam 74.3 Mtep olan ülkemiz tüketiminin, sektörlere dağılımı incelendiğinde %38 ile sanayi sektörü ilk sırayı almakta, bunu %34 ile konut ve hizmetler ve % 19 ile ulaştırma sektörleri takip etmektedir [6].

Bugün üretimi yapılan enerji kaynakları ve bunların yıllara göre üretim ve tüketim miktarları ve ithalat ihracat değerleri Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Türkiye enerji kaynakları üretim ve tüketim kaynakları

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
ÜRETİM	26.021	26.059	26.256	26.926	27.536	28.785	27.059	27.977
<i>Taş kömürü</i>	1.722	1.636	1.319	1.382	1.341	1.143	1.030	1.159
<i>Linyit</i>	9.790	10.471	10.735	10.876	11.598	12.792	12.242	12.171
<i>Asfaltit</i>	37	-	29	15	13	10	12	9
<i>Doğal gaz-</i>	182	182	166	187	228	514	665	581
<i>Petrol</i>	4.087	3.871	3.692	3.675	3.630	3.385	3.087	2.886
<i>Hidrolik</i>	2.921	2.630	3.057	3.477	3.424	3.632	2.982	2.657
<i>Odun</i>	5.451	5.482	5.512	5.512	5.512	5.512	5.293	5.081
<i>Hayvan ve bitki artıkları</i>	1.697	1.627	1.556	1.533	1.512	1.471	1.502	1.376
<i>Jeotermal</i>	67	68	74	72	71	73	70	65
<i>Diğer</i>	67	92	116	154	207	253	176	1.192
TÜKETİM	59.844	58.676	63.215	66.887	71.491	74.112	76.697	82.270
<i>Taş kömürü</i>	5.834	5.512	5.905	5.357	7.388	8.921	7.634	10.450
<i>Linyit</i>	9.918	10.331	10.570	12.151	12.280	12.631	12.314	13.262
<i>Asfaltit</i>	37	-	29	15	13	10	12	9
<i>Doğal gaz</i>	4.630	4.921	6.313	7.186	9.165	9.419	11.740	13.327
<i>Petrol</i>	28.412	27.142	29.324	30.939	30.636	30.582	33.236	32.595
<i>Hidrolik</i>	2.921	2.630	3.057	3.477	3.424	3.632	2.982	2.656
<i>Odun</i>	5.451	5.482	5.512	5.512	5.512	5.512	5.293	5.081
<i>Hayvan ve bitki artıkları</i>	1.697	1.627	1.556	1.533	1.512	1.471	1.602	1.376

<i>Jeotermal</i>	67	68	74	72	71	73	70	65
<i>Diğer</i>	67	92	116	154	207	250	174	1.992
<u>İTHALAT</u>	36.180	35.344	39.77	41.82	45.62	48.32	52.50	55.879
<u>İHRACAT</u>	2.254	2.280	1.947	1.883	1.630	2.398	2.791	1.584

Ülkemizde çeşitli kaynaklardan enerji elde edilmektedir. En önemli kaynak linyit ve hidrolik enerji olmakla birlikte petrol, taşkömürü, asfaltit, doğal gaz, jeotermal, odun, hayvan ve bitki artıkları ve güneş enerjisi gibi birincil enerji kaynakları ile elektrik enerjisi, kok, biriket gibi ikincil enerji kaynakları da üretilmekte ve tüketime sunulmaktadır [7]. Üretim coğrafi koşullara bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir.

Ülkemizde üretilerek yurt içine sunulan birincil enerji kaynakları üretimi çizelge 2.5’de, birincil enerji kaynaklarının tüketimi ise çizelge 2.6’da verilmektedir.

Çizelge 2.5. Türkiye fosil yakıt üretimi

YILLAR	TAŞKÖMÜRÜ (Bin Ton)	LİNYİT (Bin Ton)	ASFALTİT (Bin Ton)	PETROL (Bin Ton)	DOĞAL GAZ (10 ⁶ m ³)
1999	1990	65019	29	2940	731
2000	2259	60854	22	2749	639
2001	2357	59572	31	2551	312
2002	2245	51660	5	2420	378
2003	2011	46168	-	2375	561

Çizelge 2.6. Türkiye fosil yakıt tüketimi

YILLAR	TAŞKÖMÜRÜ (Bin Ton)	LİNYİT (Bin Ton)	ASFALTİT (Bin Ton)	PETROL (Bin Ton)	DOĞAL GAZ (10 ⁶ m ³)
1999	11362	64049	29	28862	12902
2000	15393	64384	22	31072	15086
2001	11039	61010	31	29661	16339
2002	13756	52039	5	29776	17694
2003	17487	46051	-	30669	21374

2.3. Fosil Yakıt Tüketiminin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Dünya enerji talebinin halen %77'sini karşılayan kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisine bağlı olarak atmosferin ısınması ve iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, kirli sis, asit yağmurları, sağlık problemleri) başta gelişmiş ülkeler olmak üzere tüm dünyayı temiz enerji arayışlarına itmektedir [8].

Temiz enerji kaynaklarına yönelik bu arayışın başlıca nedenleri, artan enerji ihtiyacına karşılık fosil enerji rezervlerinin azalması, yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulması, yenilenebilir enerji kaynaklarının öneminin anlaşılması, enerjiyi daha bilinçli kullanma gereğinin hissedilmesi, enerji/çevre ikileminin zorunlu kıldığı temiz enerji şartı başlıklarıyla özetlenebilir.

Artan nüfus ve enerji ihtiyacı karşısında, yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmuş ve yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi artmıştır. Fosil yakıtların yanma reaksiyonu sonucunda atmosferik sera etkisine yol açan CO₂ emisyonu, dünyada 1900 yılında 0,6 milyar ton/yıl iken, özellikle son yıllarda büyük bir artış göstererek 1988 yılında 5,5 milyar ton/yıl olarak gerçekleşmiştir. Türkiye için sadece fosil yakıt kullanımından dolayı tahmini CO₂ emisyonu, 2005 yılında 410 milyon ton, 2010 yılı için ise 550 milyon ton olarak hesaplanmıştır [9].

Fosil yakıtların yanması karbondioksit (CO₂), karbonmonoksit (CO), kükürdioksit (SO₂), azotdioksit (NO₂), sülfürtrioksit (SO₃), azotoksitler (NO_x), uçucu organik bileşikler, radyoaktif maddelerle, partiküler maddeler açığa çıkmaktadır. Yakıt olarak kömür kullanıldığında bilinen kirlilik elementlerinin yanı

sıra külden açığa çıkar. Bu kül kadmiyum, civa, kurşun ve arsenik gibi ağır metalleri içerdiğinden yüksek oranda kirletici etkiye sahiptir. Petrol ürünlerinin yakılması sonucunda ise hidrokarbonlar ve kurşun açığa çıkar

Dünyadaki sera gazlarının (CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 , su buharı) yaklaşık %57'si enerji kaynaklı olup bunların en önemlisi karbondioksittir. Aşırı miktarda oluşan CO_2 'in atmosferde yol açtığı sera etkisine bağlı olarak meydana gelen küresel ısınma iklim değişikliği, buzulların erimesi, yağış rejimlerinin değişmesi, kurak ve yarı kurak alanların oluşması, orman ve bitki çeşitliliğinin azalması gibi önemli sorunlara yol açmaktadır [8].

Karbonlu yakıtların yanmasıyla meydana gelen bir diğer reaksiyon ise yakıtların yapısında değişen oranlarda bulunan azot hava ortamında oksijen ile birleşerek NO_x (NO ve NO_2) denilen bir gaz oluşturmasıdır. NO_x solunduğunda akciğerlerde aside dönüştüğünden akciğerin süngerimsi yapısını yiyip bitirir. Bronş tüpleri bunlarla dolar, akciğer havadan oksijeni absorbe etme kabiliyetini kaybeder ve kana daha az oranda oksijen geçer. Hasta sonu genellikle ölüm olan kronik nefes darlığı ve emfizema gibi hastalıklara yakalanabilir. Atmosferdeki azot oksit miktarının artması bitkilerinde dirençlerini yitirmesine de yol açmaktadır [10].

Petrol ve kömür yakıldığında hemen kükürt açığa çıkar ve kükürdioksit (SO_2) formunda yayılır. Bu da solunum organlarına zarar verir. Zamanla atmosferde birikerek, SO_3 olarak bir başka şekilde oksitlenmekte ve yağmur suyuyla birleşerek sülfürik asidi (H_2SO_4) meydana getirir. Bu asit yaprakları yakar, topraktaki mineralleri çözer, ağaçlara ve diğer bitkilere zarar verir. Asit yağmurları göllerdeki hayatı da yok etmekte ve ayrıca inşaat yapılarına da zarar vermektedir. Asit yağmurları göllerdeki hayatı da yok etmekte ve ayrıca inşaat yapılarına da zarar vermektedir [8].

Benzinin yanmasıyla oluşan bir diğer zararlı maddede, solunum yolları ve gözleri tahriş eden fazla solunduğunda teneffüsü zorlaştıran bir yanma hissi veren peroksiasilnitratdır (PAN). Fosil yakıtların yanmasıyla ortaya çıkan bir diğer zararlı gaz karbonmonoksittir (CO). Karbonmonoksit, karbondioksitten çok farklı olup zehirlidir, baş ağrısı, baş dönmesi ve sersemliğe yol açar. Eksoz gazları arasında çıkan bir başka kirletici, özellikle çocuklarda satürnizm hastalığına yol açan kurşundur . Diğer bir kirletici ise sis (kirli sis)'dir. Gözlerde yorgunluğa ve

gerginliğe yol açan, zaman zaman görüşü engelleyecek ölçüde kalınlaşan smog yukarıdaki kirleticilerin hepsini içerdiğinden ve büyük şehirler bundan uzak kalamadığından nüfusun önemli bir bölümü bundan etkilenir. Bu kirleticiler yapraklardaki küçük gözenekleri tıkayarak fotosentez ve solunumu durdurmakta, ormanların ölümüne yol açmaktadır [8].

2.4. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Dünya nüfusunun artışı ile birlikte enerjiye olan talep de günden güne artmakta olup, bu ihtiyaç çeşitli konvansiyonel enerji kaynaklarıyla karşılanmaya çalışılmaktadır. Bugün dünyadaki ticari enerji tüketiminin %90'ı fosil, %7'si nükleer, %3'ü de hidrolik ve diğer kaynaklara dayanmaktadır. Dünyada kullanılan elektrik enerjisinin %80'i yenilenemeyen kaynaklardan (kömür, doğal gaz, petrol ve uranyum) üretilmektedir. Geri kalan bölüm ise yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidroenerji %19'luk bir paya sahipken; güneş, rüzgar, biyokütle ve jeotermal kaynaklardan elde edilen enerjinin toplam payı ise %1'den azdır.

Birincil enerji kaynakları olarak nitelendirilen petrol, kömür ve doğalgaz kaynaklarının sürekli olarak azalması ve ayrıca enerji üretimi için kullanımları sırasında karşılaşılan ekolojik ve klimatolojik denge bozulmalarından ötürü yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır [11].

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak bilinen, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, hidrojen enerjisi ve biyokütle enerjisinin dünyanın birçok bölgesinde enerji arzına katkıda bulunacakları tahmin edilmektedir [12].

Bu nedenlerin yanı sıra, petrol fiyatlarının 1970'li yıllarda hızlı yükselişi ile birlikte gündeme gelen alternatif enerji kaynaklarının, üretimi ve kullanımı sırasında çevreyi daha az kirletmeleri ve yenilenebilir olmaları en önemli özellikleridir. Başlıca alternatif enerji kaynakları, özellikleri, potansiyelleri ve kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir.

2.4.1. Güneş enerjisi

Günlük hayatımızın doğal parçası güneş, insanoğlunun yaşadığı çevrede büyük çapta bir enerji kaynağıdır. Dünya genelinde özellikle 1970'li yıllarda yaşanan petrol krizinden sonra güneş enerjisinin önemi giderek artmıştır [11].

Güneş enerjisi, sınırsız bir potansiyele sahip olması, tükenmez niteliği, çevre kirliliğine yol açmaması gibi nedenlerle büyük önem kazanmış bulunmaktadır [13]. Güneşten dünyaya gelen enerjinin yoğunluğu, atmosferin üzerinde m² başına 1.35 kW kadardır. Bu yoğunlukta dünya çapının kapladığı alana gelen güneş gücü 178.10⁹ MW düzeydedir. Dünyanın tüm yüzeyine bir yılda düşen güneş enerjisi 814. 10⁶ Mtep gibi görkemli boyuttadır. Bir başka anlatımla, bir yılda gelen güneş enerjisi miktarı, bilinen kömür rezervinin 50 katı ve bilinen petrol rezervinin 800 katı kadardır [14,15].

Güneş enerjisinin uygulamaları doğrudan veya dolaylı olarak elektrik üretimi veya termal uygulamalar olarak iki gruba ayrılmıştır. Doğrudan elektrik üretimi, güneş pillerinin fotovoltaiik çevrim yolu ile olur. Dolaylı elektrik üretimi ise güneş enerjisinin çeşitli teknolojiler ile yoğunlaştırılması ve oluşan termal enerjinin konvansiyonel yöntemler ile elektrik enerjisine dönüştürülmesini içermektedir [16].

Temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinin kullanma alanları hem kapasite hem de çeşit olarak zamanla artmaktadır. Güneş enerjisi günümüzde bina ve su ısıtmada, pompalarında, absorpsiyon yöntemi ile soğutmada, havalandırma tesislerinde, elektrik üretiminde, damıtık su üretiminde gibi birçok alanda kullanılmaktadır [17].

Güneş enerjisi kullanımı için geliştirilen en eski sistemlerden biri pasif güneş sistemleridir. Binaların kışın ısıtılmasında, yazın ise ısınmayı önleyecek koşulların sağlanmasında, seraların ısıtılmasında, zirai ürünlerin kurutulmasında kullanılmaktadır.

Aktif güneş sistemleri ısıtma, soğutma ve elektrik üretimi gibi amaçlarla kullanılabilirler, termal sabit sistemler ve güneş tarayıcı sistemler olarak ikiye ayrılırlar. Termal sabit sistemlerde güneş enerjisi sabit bir toplayıcı ile toplanır, daha sonra ısıya dönüştürülerek bir akışkana transfer edilir. Bu sistemlerde düz plakalı kollektörler, boru şeklindeki kollektörler, yüksek kapasiteli kollektörler ve güneş havuzları tiplerinde toplayıcılar kullanılmaktadır.

Fotovoltaik sistemlerde ise sistemin temelini, yüzeyine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çevirme özelliğine sahip güneş pili adı verilen yarı iletken maddeler oluşturur. Fotovoltaik sistemler elektrik enerjisinin gerekli olduğu her uygulamada kullanılabilirler, uygulamaya bağlı olarak sistemde akümülatörler, invertörler, akü kontrol cihazları ve çeşitli elektronik destek birimleri kullanılır. Bu sistemler ya bağımsız olarak özellikle yerleşim yerlerinden uzak, elektrik şebekesi olmayan yörelerde kullanılır ya da daha büyük güçlerde şebeke bağlantılı olarak çalıştırılırlar. Fotovoltaik piller, farklı türde yarı iletken madde kullanılarak yapılırlar. Elektronik sanayinin gözde malzemesi silisyum kristali, güneş pillerinin çoğunun üretiminde kullanılan yarı iletken maddedir. Günümüzde ticari ortamda bulunabilen belli başlı türler monokristal, polikristal, ince film ve amorf silisyum pillerdir. Mono ve polikristal pillerin verimleri %14 ince film amorf silisyum pillerin ise %7 civarındadır. Yapay uyduların elektrik enerjisi fotovoltaik toplayıcılardan sağlanmaktadır. Fotovoltaik toplayıcıların çok yüksek maliyeti olması ile birlikte, %10 civarında düşük verimlerde çalışmalarını nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadır [18].

Güneş enerjisi temiz, yenilenebilir ve sürekli bir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi ile çalışan sistemler kolayca taşınıp kurulabilen gerektiğinde enerji ihtiyacına bağlı olarak basitçe değiştirilebilen sistemlerdir. Ancak düşük verimlidirler (%15 civarında), başlangıç maliyetleri çok yüksektir, piller gibi depolama malzemeleri için uygun değildir ve tüketiciler için maliyetleri yüksektir.

45 derece kuzey ve güney enlem daireleri arasındaki güneş kuşağı içinde bulunan ülkemiz, güneşten faydalanabilen ülkeler arasındadır. Güneydoğu Anadolu, Akdeniz, Ege ve İç Anadolu bölgelerinde güneş enerjisi potansiyeli oldukça yüksektir. Türkiye'nin doğal (brüt) güneş enerjisi potansiyeli 88 milyon ton eşdeğer petrol (TEP) dür [11].

Son yıllarda güneş enerjisinin, hidrojen enerjisine dönüştürülerek depolanması gittikçe önem kazanmaktadır. Hidrojen üretilirken ve tüketilirken çevreyi kirletmeyen ve doğal dengeyi, özellikle oksijen çevrimini bozucu hiçbir yan etkisi olmayan ideal bir yakıttır. Suyun elektrolizinde eşdeğer miktarda oksijen açığa çıkmakta ve yanma sonucu yine su oluşmaktadır

Mevcut politikalar sonucu elde edilebilecek güneş enerjisi kullanımının 2020 yılında dünya enerji tüketimi içindeki payının binde 8 olması beklenmektedir. Yapılan tahminlere göre en büyük kullanımın Kuzey Amerika bölgesinde gerçekleşmesi beklenmektedir [19].

Güneş enerjisinin en büyük dezavantajı değişkenlik göstermesi ve sürekli olmamasından kaynaklanmaktadır. Geceleri yok oluşu yanında, gündüz boyunca da güneş ışınları şiddetinde parabolik bir değişme gözlenmesi dezavantaj yaratmaktadır. Güneşlenme süresinde mevsimlere göre iki kata varan değişmeler olmaktadır ve değişkenliğinden ötürü güneş enerjisinin depolanması gerekmektedir [17,11]. Bölgelere göre güneş enerjisi potansiyeli çizelge 2.7 de görülmektedir.

Çizelge 2.7 Bölgelere Göre Güneş Enerjisi Potansiyeli

Bölgeler	Toplam Güneş Enerjisi (KWh/m ²)	Yıllık Güneşlenme Süreleri (Saat/yıl)	Toplam
Güney-Doğu Anadolu	1460	2993	
Akdeniz	1390	2956	
Ege	130	2738	
İç Anadolu	1314	2628	
Doğu Anadolu	1365	2664	
Marmara	1168	2409	
Karadeniz	1120	1917	
Türkiye ortalaması	1311	2640	

2.4.2. Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi, hava kitlesinin küçük basınç farkları ile hareket etmesinden meydana gelen bir enerji türüdür. Rüzgar enerjisi de, aynı güneş enerjisi gibi hava koşullarına ve topografik şartlara göre farklılıklar göstermektedir.

Rüzgar enerjisi bir kulenin üzerine yerleştirilen rüzgar makinesi ya da rüzgar türbini vasıtasıyla toplanır ve gene türbin tarafından elektrik enerjisine çevrilir. Elde edilen elektrik ile aküler şarj ettirilebilir ya da dizel jeneratörlerindeki yakıt tüketimi azaltılabilir. Rüzgar enerjisinin değerlendirilmesinde rüzgarın üç

önemli özelliği önem taşımaktadır. Bu üç özellik rüzgarın hızı, yönü ve frekansdır [20].

Rüzgar enerjisi, mevcut enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında, çok ekonomik görünmemekle beraber, diğer fosil kökenli enerji kaynaklarının tükenebilirliği karşısında önem taşımaktadır. En önemli avantajı, özellikle çevre sorunlarına yol açmaması doğal olarak önümüzdeki yıllarda alternatif enerji kaynağı olarak ön plana çıkacağını göstermektedir [13].

Dünya çapında kullanımı ve teknolojisi en hızlı artan yenilenebilir enerji kaynağının rüzgar enerjisi dönüşüm sistemleri olduğu görülmektedir. Rüzgar türbin teknolojisinin gelişmesi, elektrik enerjisinin üretim maliyetlerinin alışılmış güç santralleriyle rekabet edebilecek düzeye gelmesi ve çevresel etkilerin minimum olması rüzgar enerji sistemlerinin uygulamalarını değişik alanlarda oldukça yaygınlaştırmaktadır. 1990 yılında 2160 MW olan rüzgar enerji kapasitesi, artarak 1998 yılı sonu itibariyle 9839 MW düzeyine ulaşmıştır. Temmuz 1999 tarihinde ise dünyada toplam kurulu güç 11285 MW değerlerindedir. Toplam kurulu gücün %64.2 kadarı Avrupa, %21.9 kadarı ise Kuzey Amerika'da bulunmaktadır. [21].

Rüzgar enerjisi, diğer yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları gibi, çevre dostu bir enerji kaynağıdır ve gelecekteki uygulamaları yaygınlaşacaktır. Bazı ülkelerde sulama sistemleri, rüzgar enerjisi ile çalıştırılan pompalar ile desteklenmektedir. Yeni enerji kaynakları arayışı çalışmalarında öncelik kazanmasının başlıca nedeni tükenmez ve temiz olmasının yanısıra, ekonomik kriterlere dayanmaktadır. Rüzgar enerjisi teknolojilerinin 80'li yıllardaki gelişimi, on yıl içinde rüzgardan üretilen elektriğin birim fiyatını daha ekonomik hale getirmiş, yaklaşık on kat azaltmıştır. Günümüzde daha verimli ve daha geniş bir aralıktaki rüzgar hızlarında kullanılabilen ve maliyetlerin daha da düşürüldüğü yeni çalışmalara devam edilmektedir.

Ülkemiz, rüzgar potansiyeli açısından uygun yörelere sahip bulunmaktadır. Rüzgar potansiyelinin belirlenmesine yönelik ölçümler ve yeni çalışmalar da yapılmaktadır. Yapılan çalışmalara göre Türkiye'nin Batı ve Kuzeybatı bölgesi rüzgardan elektrik enerjisi üretimine elverişli bölgeler olarak belirlenmiştir. Özellikle Çanakkale boğazı, rüzgar enerjisi potansiyeli yüksek bir bölgedir. Bu kapsamda birçoğu sahil yörelerinde olmak üzere toplam 10 adet rüzgar enerjisi gözlem istasyonu çalıştırılmaktadır. Türkiye'nin rüzgar enerji potansiyeli 400 milyar

kWh'in üzerinde doğal brüt potansiyeli, 124 milyar kWh civarında teknik potansiyel ve uygun yöreler için 14 milyar kWh'in üzerinde net ekonomik potansiyelin varlığı hesaplanmıştır. Ülkemizin sahip olduğu rüzgar potansiyeli göz önünde tutulduğunda, rüzgar enerjisinin ekonomik, güvenilir ve çevresel olarak uygulanabilir enerji kaynaklarından biri olacağı ve ileride Türkiye'nin elektrik ihtiyacının karşılanmasında dikkate değer bir katkı sağlayacağı beklenmektedir.

Ancak bu pek çok avantajın yanı sıra rüzgar enerjisi kullanım amacıyla rüzgar türbini ve rüzgar tarlası kurulması, görsel ve estetik olarak kişileri ve çevreyi etkilemesi, gürültü oluşturması, kuş ölümlerine neden olması, haberleşmede parazitler yaratması gibi bazı dezavantajlarının varlığı da tartışılmaktadır [22].

2.4.3. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji yerkabuğunun değişik katmanlarında ve ulaşılabilir derinliklerinde birikmiş ısının, doğrudan yada ısı değiştiricilerle başka enerji türlerine dönüştürülerek ekonomik olarak yararlanılan şeklidir [23]. Sıcak su, buhar ve bazı alanlarda bulunan "sıcak kuru kayalar" da akışkan içermemesine rağmen, jeotermal enerji kaynağı olarak nitelendirilirler.

Jeotermal akışkanı oluşturan sular meteorik kökenlidirler. Yeraltındaki hazneler sürekli beslenmekte ve kaynak kendiliğinden yenilenebilmektedir. Bu nedenle pratikte, beslemenin üzerinde kullanım olmadıkça jeotermal kaynakların tükenmesi söz konusu değildir. Ancak kullanım hızına bağlı olarak kaynağın tükenmesi, bir çevre sorununu doğurmaktadır. Ülkeler ve kökenlerine göre değişik sınıflandırmalar olmasına rağmen jeotermal enerji, sıcaklık içeriğine göre genel olarak üç gruba ayrılır. Bunlar; düşük entalpili sahalar (20-70°C sıcaklık), orta entalpili sahalar (70-150°C sıcaklık), yüksek entalpili sahalar (150°C'den yüksek sıcaklık) olarak sınıflandırılabilir [24]. Sıcaklığı 150°C ve daha yüksek olan jeotermal kaynaklardan elektrik enerjisi üretiminde, 70-150°C arasında olanlardan ise merkezi ısıtma, seracılık ve kür merkezi vb. şekillerinde yararlanılmaktadır [25].

Jeotermal enerji, ucuz ve temiz enerji kaynağıdır. Kaynağın sıcaklığına göre çeşitli kullanım sahalarında yararlanılmaktadır. Dünyada jeotermal enerjinin kullanımını hızlı bir şekilde artmaktadır. 1990 yılında jeotermal enerjiden 5984 MW

elektrik ve 11385 MW termal kurulu kapasite ile toplam 70800 GW saat değerinde enerji üretimi yapılmıştır [26].

Dünyadaki önemli jeotermal kuşaklar arasında bilinen And volkanik kuşağı, Alp-Himalaya kuşağı, Doğu Afrika rift sistemi, Karayip Adaları ve Orta Amerika volkanik kuşağıdır. Alp kuşağında yer alan İtalya, Yunanistan, Tibet ve Çin Halk Cumhuriyeti, ve Türkiye jeotermal kaynaklardan elektrik üretimi imkanına sahiptir. Türkiye’de, tektonik etkinlikler sonucu oluşmuş graben ve fay sistemleri ile genç volkanizmanın bir sonucu olarak jeotermal akışkan yeryüzüne çıkabilmekte ve sayıları 600’ü aşan jeotermal doğal kaynaklar bulunmaktadır [27].

Türkiye jeotermal kaynak zenginliğinde dünyada 7.ülkedir. Tüm dünyadaki jeotermal enerji potansiyelinin %8’inin Türkiye’de bulunduğu belirlenmiştir. Ülkede 1960 yılından bu yana yapılan araştırmalarda 140 adet jeotermal sahada sıcaklıkları 102°C’ye varan 600’ün üzerinde, bazı kaynaklara göre ise 1000’e kadar sıcak su (jeotermal enerji) kaynağı mevcuttur. Ülkemiz Avrupa’da bulunan ülkeler arasında jeotermal enerji kaynağı İtalya’dan sonra en fazla olan bir ülkedir. Ülkemizde 20 MW kurulu gücündeki ilk jeotermal santral Denizli-Kızıldere sahasında 1984 yılı sonunda üretime başlamıştır. Bu santralin 1996 yılı üretimi 84 GW saat olarak gerçekleşmiştir.

1996 yılı itibarıyla 90 bin TEP olarak gerçekleşen jeotermal ısı enerjisi ile Gönen ve Simav ilçelerinin büyük bölümü, Kırşehir ilinin bir bölümü, Balçova termal tesisleri ve Dokuz Eylül Üniversitesi’ne ait bazı binalar, Gediz, Havza, Salihli, Rize-Ayder, Afyon Ömerli kaplıca ve motellerinin yanı sıra yurt sathına yayılmış çok sayıda sera ısıtılmıştır.

Ülkemizin jeotermal enerjiye dayalı ilk ve tek santrali Denizli-Kızıldere jeotermal alanında kurulmuş olup, enerji üretimi halen devam etmektedir. Ülkemizde görünür jeotermal potansiyelin elektrik üretimi eşdeğeri 350 MWe, termal eşdeğeri ise 2000 MWt olarak tahmin edilmektedir. Türkiye’de 40°C’nin üzerinde jeotermal akışkan içeren 140 adet jeotermal saha içerisinde Aydın-Germencik, Denizli-Kızıldere, Çanakkale-Tuzla, Aydın-Salavatlı elektrik üretimine en uygun yüksek entalpili enerji sistemleridir [24].

Jeotermal ısıtmanın maliyeti alternatif enerji kaynaklarından elde edilen enerji maliyetlerinden çok düşüktür. Elektrikten 100 kat, fuel oil’den 50 kat, doğal

gazdan 40 kat ve kömürden 32 kat daha ekonomik bir enerji kaynağıdır. Ayrıca jeotermal enerjiyi kullanan sistemler güvenilir, emniyetli ve esneklerdir. Bu sistemler %97 oranında verime ulaşabilirler. Yıl boyunca sürekli çalışarak süreklilik de sağlarlar [28].

2.4.4. Hidrolik enerji

Hidrolik enerji, elektrik enerjisi üretmek için akarsuların potansiyel enerjisinden faydalanılmak üzere üretilen enerjidir ve dünya elektrik üretiminin yaklaşık %21'ini karşılayan yaygın ve alternatif enerji kaynağıdır.

İşletme masrafları çok düşük olan hidroelektrik santrallerin yapımı sonrasında oluşan göller ve sulama faaliyetleri sonucunda, ekosistem ve iklim gibi çevre faktörleri ve buna bağlı olarak yaşayan bitki ve hayvanlarda bir kısım değişiklikler meydana gelmektedir. Bu değişiklikler sonucu ya bazı bitki ve hayvan türleri ortadan kalkabilmekte ya da tür popülasyonlarında bir takım değişimler olabilmektedir. Barajların yapımı ile birlikte, baraj gölü ve göletler bölgesinde çok büyük bir su varlığı meydana gelmesi yöre iklimini değiştirebilmektedir. Büyük hidroelektrik santrallerinin ekolojik ve sosyoekonomik dengelerde oluşturduğu olumsuz etkileri azaltıcı tedbirler alınmalıdır.

Dünya genelinde teorik olarak 34693 TWh/yıl hidrolik enerji potansiyeli bulunmaktadır. Teknik olarak değerlendirilebilecek bölümü 13974 TWh/yıldır. Avrupa ve Kuzey Amerika'da bu kapasitenin %60 civarındaki bir bölümünün kullanıldığı, buna karşın dünyanın geri kalan kısmında ancak %9-10 potansiyelle kullanıldığı bilinmektedir.

Türkiye'de bugüne kadar 125 Hidroelektrik santral işletmeye alınmış olup, bunlar da yılda 42,2 milyar Kilowatt saat enerji üretmektedir. Bunların 82 adedi kurulu gücü 2 MW üzerinde olan santrallerdir. Bunlardan 44 adedi Devlet Su İşleri (DSİ) tarafından inşa edilmiştir. DSİ tarafından inşa edilen santrallerin toplam kurulu gücü 9912 MW ve yıllık ortalama enerji üretimi 35,7 milyar kilowatt saattir.

Hidroelektrik enerjinin avantajı maliyetinin düşük olması, kirlilik yaratmaması ve yaklaşık %80 oranında yüksek bir verime sahip olmasıdır.

Ülkemizde elektrik enerjisi ihtiyacı değişik tipteki santrallerden sağlanmaktadır. Ülkemizde elektrik enerjisinin %64,6'i termik, %35,3'ü hidrolik

santrallerden elde edilmektedir. Türkiye Elektrik İşletmesi Anonim Şirketi (TEİAŞ) 2004 yılı fiili durum istatistikleri çizelge 2.8’de verilmiştir

Çizelge 2.8. Türkiye Elektrik Enerji Üretimi

Türü	Kurulu güç(MW)	Oran(%)
Termik	22974,4	64,6
Hidrolik	12.578,7	35,3
Rüzgar	33,9	0,1
Toplam	35587	100

2.4.5. Hidrojen enerjisi

Doğal çevreye zarar vermeyecek, teknolojik gelişmeye paralel olarak, tüm uygulama alanlarında maksimum enerji ihtiyacına cevap veren, önceki enerji kaynaklarının ve çeşitli kirletici etkilerin doğaya verdiği kalıcı zararları yok etmeye yardımcı olacak ideal enerji kaynağının hidrojen enerjisi olduğu düşünülmektedir.

Hidrojenin özelliğini kaybetmeden üretilmesi, depolanması, nakledilmesi ve kullanılması aşamalarında son derece hassas sistemlerin kullanılması gerekmektedir [29].

Doğada bileşik biçiminde bol miktarda bulunan hidrojen serbest biçimde bulunmaz ve bu nedenle hidrojen bir doğal enerji kaynağı değildir. Hidrojen birincil enerji kaynakları ile değişik hammaddelerden üretilmekte ve üretiminde dönüştürme işlemi yer almaktadır. Bu nedenle, elektrikten bir yüzyıl sonra teknolojinin geliştirdiği yeni enerji taşıyıcısıdır [30]

Hidrojen karbon içermediği için klasik fosil yakıtların neden olduğu türden kirliliğe yol açamayacaktır. Gaz ve sıvı formlarda çok uzun mesafelere güvenli şekilde taşınabilmektedir. Hidrojen üretiminde su, fosil yakıtlar ve biyokütle materyali olmak üzere tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Hidrojen suyun hidrolizi ile, fotokimyasal işlemler ile, suyun ısı parçalanması ile ve kömürün gazlaştırılması teknolojisi ile de üretilmektedir.

En önemli avantajlarından biri, üretilen hidrojenin depolanabilmesi, boru hatları veya tankerlerle taşınabilmesidir. Hidrojenin sıvı halde düşük sıcaklıklarla, basınçlı kaplar ve tüpler ile çok çeşitli depolama imkanları bulunmaktadır. Hidrojenin bir diğer önemli özelliği de ekzotermik kimyasal reaksiyonla, bazı metal ve alaşımlarla kolayca büyük miktarlarda hidrat biçimine dönüşebilmesidir. Bu

özelliğ hidrojenin, metal veya metal alaşımlarla metal hidrat olarak depolanmasını sağlar ve avantajlı bir yakıt olarak kullanımına imkan verir. Metal hidrat ısıtıldığı zaman hidrojen gazı buradan ayrılır ve metal veya alaşım, tekrar depolama için yeniden kullanılabilir. Hidrojeni verimli, teknik ve ekonomik olarak daha iyi şekilde depolamak için çeşitli metal alaşımları üzerindeki çalışmalar halen devam etmektedir [31].

Hidrojen, enerji pazarının çoğu alanında ve genel olarak ulaştırmada, elektrik üretiminde, endüstride, tarımda, konut ve işyerlerinde yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin alevli yanma uygulamaları patlamalı motorlar, içten yanmalı motorlar, gaz türbinleri ve jet motorları, roket motorları, ısıtma işlemlerinde görölmektedir [32].

2.4.6. Biyokütle enerjisi

Biyokütle enerjisi, bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu olan biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarından üretilen enerji olarak tanımlanmakta ve yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu ve yerel bir kaynak olarak önem kazanmaktadır. Çevreyi kirletmeyen yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ölkeler için uygulama alanı en geniş olanı biyokütledir. Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevre korumasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt vasıtaları için yakıt elde edilebilmesi nedeni ile stratejik bir enerji kaynağı sayılmaktadır. Dünyada petrol, kömür gibi fosil enerji kaynaklarının kısıtlı olması ve çevre kirliliği problemi dolayısıyla, biyokütle, enerji probleminin çözümünde giderek önem kazanmaktadır [32].

Bu alışma kapsamında biyokütle enerjisi, bir sonraki bölümde incelenmiştir.

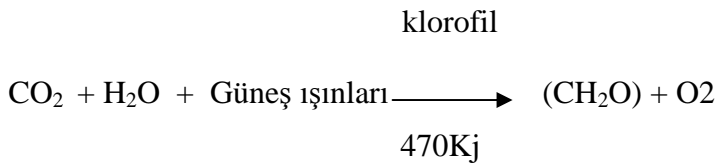
3. BİYOKÜTLE

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olan enerji kaynaklarından birisi de biyokütledir. Biyokütle yenilenebilir enerji kaynağı olmakla beraber, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevre korumasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt vasıtaları için yakıt elde edilebilmesi nedeni ile stratejik bir enerji kaynağı sayılmaktadır. Dünyada petrol, kömür gibi fosil enerji kaynaklarının kısıtlı olması ve çevre kirliliği problemi dolayısıyla, biyokütle, enerji probleminin çözümünde giderek önem kazanmaktadır. Bilindiği gibi enerji sektöründe en büyük problem depolamadır. Enerji politikaları açısından tüm bu sıkıntılar göz önüne alındığında, biyokütle çok büyük avantaj sağlamaktadır [33].

Petrol fiyatlarının dönemsel ve çoğu zaman üretici ülkelerin politikalarına bağlı olarak büyük değişimler göstermesi, doğal gaz kaynaklarının ise yenileri eklenmesine karşın sınırlı olması, kömürün enerji sistemlerinde beklenenden az kullanılmasına rağmen çevresel etki yaratması ve bu kaynakların kısa ya da orta vadede tükenmesi gerçeği karşısında biyokütlenin bu yakıtların yerini alması kaçınılmaz görülmektedir. Ayrıca, biyokütlenin önemini arttıran diğer bir faktör de geleceğin tarıma olan bağlılığıdır.

3.1. Biyokütle Tanımı

Biyokütle, fotosentez yoluyla bitkiler tarafından üretilen, yenilenebilen ve fosil kökenli olmayan organik maddeler olarak adlandırılmaktadır. 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları ve gübre, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik madde olarak da tanımlanmıştır [34]. Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşur [35].

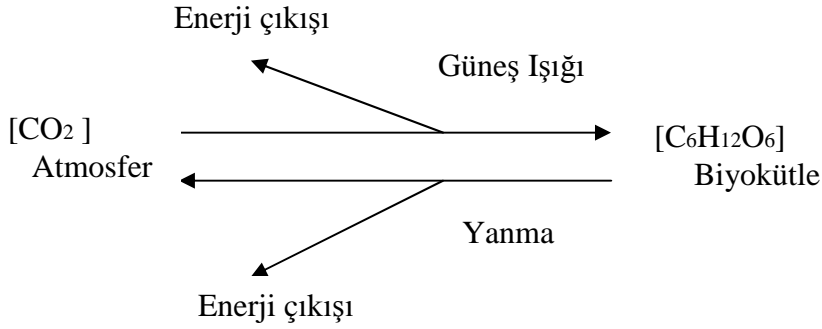


Ağaçlar, tarımsal atıklar ve suda yaşayan bitkiler biyokütlenin temel kaynaklarını oluşturmak ile birlikte, ürünün hasadından ve işlenmesinden sonra

kalan kalıntılar, gıda endüstrisi atıkları, orman yan ürünleri, hayvan atıkları ve gübre ile, şehirsal atıkları içeren organik maddeler biyokütlenin diğer kaynaklarını oluşturmaktadır.

Fotosentez sonucu meydana gelen karbohidratların, bir kısmı bitki tarafından solunumda kullanılırken, geri kalan kısmı da birtakım değişikliklere uğratılarak ikincil ürünlere çevrilir ve depo maddesi olarak saklanır. Bu ikincil ürünler arasında nişasta, selüloz, şekerler, proteinler, yağlar vb. sayılabilir [36].

Biyokütleden enerji doğrudan yanmayla veya sıvı yada gaz yakıtlara dönüşümüyle elde edilebilir. Bitki, güneş enerjisini kullanarak atmosferdeki karbondioksiti fotosentez sırasında glikoza çevirir. Biyokütle yandığında ise glikozun karbondioksite geri dönmesiyle enerji açığa çıkar. Fotosentez yapan her canlı bir enerji kaynağı aynı zamanda bir biyokütledir. Biyokütleden enerji üretimi Şekil 3.1' de verilmiştir [39].



Şekil 3.1. Biyokütleden enerji üretimi

3.2. Biyokütle Kaynakları

Birincil enerji kaynaklarının sürekli olarak azalıyor olması ve enerji üretimi için kullanımları sırasında karşılaşılan çevre sorunları, temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütlenin araştırılmasını gerektirmiştir.

Biyokütle kaynağı olarak odun ve odun atıkları, tarımsal ürünler, tarımsal ürün kalıntı ve atıkları, şehirsal katı atıklar (MSW), hayvansal atıklar, gıda endüstrisi atıkları ve su bitkileri ve algleri örnek verilebilir. Biyokütle enerjisi içinde odun ve odun atıklarının yüzdesi yaklaşık %64, şehirsal katı atıklarının (MSW) %24, tarımsal atıkların %5 ve landfill gazlarının %5'dir [37].

En yaygın biyokütle kaynakları olarak bilinen odun, tahıl, şehirsal katı atık ve hayvansal atıkların özellikleri ve ısı değerleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir [38].

Biyokütle, enerji üretmek için kullanılırken modern ve geleneksel biyokütle olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Modern biyokütle genellikle büyük ölçekte kullanılır ve amaç konvansiyonel enerji kaynaklarını sağlamaktır. Geleneksel biyokütlerde ise genellikle gelişmekte olan ülkelerde kullanılır ve küçük ölçekli kullanımlar içindir. Geleneksel biyokütle yakacak odun ve evsel kullanım için odun kömürünü, pirinç kabuklarını ve diğer bitki kalıntılarını ve hayvansal atıkları kapsar. Biyokütle diğer alternatif enerji kaynaklarından yapısal olarak farklıdır ve birçok dönüşüm teknikleri kullanılarak diğer enerji türlerine dönüştürülebilir.

Çizelge 3.1. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri

	Odun	Tahıl	Şehirsal Katı Atıklar	Hayvansal Atıklar (Gübre)
Karbon(%)	50.0-53.0	45.0	47.6	35.1
Hidrojen(%)	5.8-7.0	5.8	6.0	5.3
Azot(%)	0-0.3	2.4	1.2	2.5
Kükürt(%)	0-0.1	0.0-0.1	0.3	0.4
Oksijen(%)	38.0-44.0	42.5	32.9	38.7
Uçucu madde(%)	77.0-87.0	80.0	77.0	76.5
Sabit karbon(%)	13.0-21.0	0.0-0.1	11.0	0.0-0.1
Kül(%)	0.1-2.0	4.0	12.0	23.5
Nem(%)	25.0-60.0	16.0	20.0	7.0-35.0
H/C oranı	1.4-1.6	1.5	1.5	1.8
Isıl değer(Mj/kg) (kuru temele göre)	19.8-21.0	16.8	19.0	13.4

3.2.1. Tarımsal kalıntılar

Fosil yakıt kullanımı ile ortaya çıkan çevre sorunları ve bu kaynakların azalması ile birlikte, ülkelerin ekonomisinde nüfus artışına bağlı olarak daha fazla gıda üretimine ihtiyaç duyulması ile önemi artan tarım göz önüne alındığında, biyokütlenin enerji kaynağı olarak mevcut fosil yakıtların yerine yaygın olarak kullanılması çok avantajlı görülmektedir. Biyokütlenin yan faydaları da bulunmaktadır. Örneğin tarım artıklarının kullanılmasıyla yalnızca enerji yada

endüstriyel hammaddeler üretilmeyecek, aynı zamanda kırsal sosyal yaşama yardımcı olunacak ve çevresel kazanç sağlanabilecektir [40].

Temel bileşeni selüloz olan ve genelde birçok enerji dönüşüm prosesinde kolaylıkla kullanılabilen ürün kalıntıları, özellikle yeryüzünde bol olması ile de iyi bir enerji kaynağıdır. Ürün kalıntılarının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi teknik ve sosyal faktörler ile incelenmesi gereken ekonomik bir potansiyeldir. Ürün kalıntılarının değerlendirilmesinde en önemli unsurlar ise kalıntının miktar ve kalitesi, üretim mevsimleri ve kalıntının üretildiği koşullardır.

Ürün kalıntıları, hasattan sonra tarlada kalan bitki parçaları veya hasat edilen ürünün toplanan kısmından sonra geriye kalanlar ile paketlenme işlemlerinden üretilen kalıntılar ve işleme prosesinden atılan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Tarımsal ürün artıklarının büyük çoğunluğunu, her yıl üretilen kalıntıların %85'den fazlasını oluşturan mısır koçanı, buğday samanı ve soya fasulyesi tarla atıkları ile pirinç samanı, pirinç kabukları, yer fıstığı kabukları, pamuk atıkları, arpa, buğday, yulaf, çeltik sapları gibi atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklar içinde en yaygın olanı pirincin %25'ini oluşturan pirinç kabuklarıdır [41]. Ürün kalıntılarının yıllık miktarının kuru bazda 380 milyon ton olduğu ve bunun 240 milyon tonunun enerji üretimi için kullanılabileceği tahmin edilmektedir [42].

Genellikle bitkinin sadece tohumları veya yumruları toplanarak, geri kalan kısmı "tarımsal atık" olarak tarlada bırakılır. Bütün tahıl atıkları toplanamaz ve bazıları erozyonu önlemesi için tarlada bırakılır. Toplam atıklar ile toplanabilir ve değerli atıklar arasındaki ayırım önemlidir. Atıkların çeşitli kullanım alanları ve her kullanımda farklı değerleri vardır [43]. Bazı tarımsal kalıntıların bileşimleri ve ısı değerleri Çizelge 3.2'te görülmektedir [44].

Tahıl atıklarının tümü toplanamaz ve bazıları erozyonu önlemesi için tarlada bırakılır. Toplam atıklar ile toplanabilir ve değerli atıklar arasındaki ayırım önemlidir. Atıkların çeşitli kullanım alanları ve her kullanımda farklı değerleri vardır [43].

Çizelge 3.2. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri

Tarımsal Atık	Kuru Madde (%)	Organik Madde (%)	Ham Protein (%)	Ham Yağ (%)	Ham Elyaf (%)	Azot İçermeyen Özüt (%)	Kül (%)	Isıl Değer (Mj/Kg)
Buğday Sapı	82-88	94,0	3,2	1,6	45,5	43,7	6,0	12,9-14,9
Arpa Sapı	82-88	93,9	4,0	1,8	43,5	44,6	6,1	12,9-14,9
Mısır Sapı	70-86	91,0	9,4	1,6	30,9	49,2	9,0	3,3-7,2
Pirinç Sapı	82-88	83,0	5,1	1,6	38,9	36,9	17,4	10,9-12,6
Buğday Kabuğu	84-90	86,9	5,5	1,9	34,4	45,0	13,1	12,3-13,7
Arpa Kabuğu	84-90	80,9	4,5	1,8	26,9	47,8	19,1	10,8-13,5

Tarımsal atıklar düşük fiyatlı lignoselülozik kaynaklardır. Mısır, buğday, pirinç, arpa gibi tahılların hammadde olarak kullanımı birçok avantaj sağlar. A.B.D.'de tarımsal atıkların potansiyeli farklı araştırmacılar tarafından (355-809).10⁶ ton/yıl ve potansiyelin toplanabilir kısmı da (52-400).10⁶ ton/yıl olarak tahmin edilmektedir [38].

Tarımsal atıkların (ürün kalıntıları) Lignoselülozik yapıları genellikle homojen bir bileşime sahiptirler ve partikül boyutu, nem içeriği ve yığın yoğunluğu en önemli karakteristik özellikleridir [45]. Pirinç haricinde tahıl ürün kalıntıları genellikle kuru olarak bulunurlar ve nem içerikleri %15 civarındadır. Ürün kalıntılarının büyük bölümünün enerji içeriği 11.5 –18.6 MJ/kg arasında değişmektedir. Düşük nem içeriklerinden dolayı bu tür atıklar nem giderme gibi ön ısıl işleme gerek olmadan yanabilir ve yakıt olarak kullanılabilir. Yeşil bitki atıkları ise %78-84 gibi yüksek nem içeriğine sahiptirler, bu nedenle güneş veya havada kurutularak anaerobik bozundurma ile gaz üretimine hazır duruma getirilirler.

Tarımsal atıkların yanma özelliklerinin değerlendirilebilmesi için gerekli olan C, H, N, O kimyasal elementlerini içeren analizler önemli olmaktadır. Farklı tarımsal atıklarda ortalama karbon içeriği %40-50, hidrojen içeriği %5-6 ve oksijen içeriği %40'ın altında olmaktadır. Azot içeriği genellikle %1'in altında, kükürt

içeriğinin ise çoğu tarımsal atık için yok denecek kadar az olması tarımsal ürün atıklarının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde avantaj sağlamaktadır [44].

Yenilenebilir kaynaklara aday olarak birçok ürün üzerine çalışmalar sürdürülmektedir. Bunlara kenaf (*Hibiscus Cannabinus*), ayçiçeği, aspir, kolza, *Euphorbia* birkaç örnektir.

Kenaf (*Hibiscus Cannabinus*), ayçiçeği (*Heliantus annuus*) bitkileri yüksek verime sahiptir ve yıllık olarak yetiştirilmekte ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak önerilmektedir. Kenaf bitkisi çok hızlı büyümekte, yüksek verim ve selülozik yapıya sahip olduğundan kağıt üretiminde hammadde kaynağı olarak da kullanılmaktadır. Kenaf 5-6 ay gibi kısa zaman süresi içerisinde sulama yapılmaksızın 4-5 metre yüksekliğe ulaşmaktadır. Ayrıca 45 ton/hm²yıl gibi yüksek hasat verimine sahip olması enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir [46].

3.2.2. Orman ürünleri

Yeryüzünün üçte birini kaplayan ormanlar, dünya biyokütle potansiyelinin %70'ini oluşturmaktadır. Ağaç ve türevleri biyoyakıt endüstrisinde önemli bir potansiyeldir. Bilinen en eski biyokütle kaynağı olan odun sanayi devrimine kadar yoğun olarak kullanılmış, günümüzde de özellikle az gelişmiş ülkelerde geleneksel yaklaşımla kullanımı sürmektedir. Günümüzde ABD enerji gereksinimlerinin %3.7'sini ağaç ve türevlerinden karşılamaktadır [47]

Ormandan elde edilen biyokütle enerjisi yakacak odun, dallar, kökler, ağaç kabuğu, kütük gibi atıklar ve inceltilmiş materyalleri kapsayan tüm ağaçları içermektedir. Kereste ve kağıt fabrikalarının atıkları da bu kapsamda değerlendirilmektedir [48].

Biyokütle kaynağı elde etmek amacıyla Özel olarak yetiştirilen ormanlar kısa sürede yenilenebilir olmasından dolayı tercih edilmektedir. Bu amaçla yaygın olarak pamuk odunu (cotton wood), kızıl ağaç ve kayak gibi hızlı büyüyen ağaçlar yetiştirilmektedir. Enerji amaçlı orman ürünleri üretiminde gübreleme, sulama ve hasat işlemleri fazla miktarda enerji kullanmaksızın, birim alan başına fazla miktarda biyokütle elde edilmesini sağlamaktadır.

Odun OPEC üyesi olmayan birçok ülke için hala en yaygın yakıttır ve bu durum en azından 40-50 yıl daha böyle sürecektir. Evsel (yemek pişirme ve su

ısıtma), ticari (su ısıtma) ve endüstriyel (su ısıtma ve proses için gerekli olan ısıyı sağlama) sektörlerde ve kırsal endüstrilerde (tuğla fırınları, çömlek yapımı v.b.) kullanılmaktadır. Odunun ısı değeri 18-21 MJ/kg arasında değişmektedir. Odun yapısı selüloz (%43), lignin (%36) ve hemiselülozdan (%22) oluşur ve genelde ağırlıkça %52 karbon, %6.3 hidrojen ve %40.5 oksijen ve %0.4 azot içerir.

Endüstrileşmiş ülkelerde, genellikle odun işleme endüstrilerinden kalan odunlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kalıntıların buldukları yerde veya kaynağa yakın yerlerde enerji üretimi için kullanımı taşıma maliyetleri olmadığı için avantaj sağlar. Yerel odun yakıtlar genellikle arazi temizleme ve kereste artıklarından oluşan kaynaklardır [49].

Orman ürünleri iki grupta toplanabilir. İlk grup orman atıkları olarak adlandırılır ve bu atıklar kurumuş ağaçları, orman yangınları artıkları, ağaç kabukları, kesme ve kereste sırasında üretilen atıklar içerir. İkinci grup ise endüstriyel atıklardır, bunlar ağaç ürünleri, kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarının atıklarıdır.

3.2.3. Enerji bitkileri

Odunun yakıt olarak tüketilmesi amacıyla ormanların tahrip edilmesi, çevresel bozulmaların yanı sıra önemli bir sanayi maddesinin yakılarak tüketilmesine de neden olmaktadır. İhtiyacı karşılayabilmek için son yıllarda üzerinde durulan çözümlerden biri "Enerji Ormanları"dır. Enerji ormanları özel olarak biyokütle kaynağı elde etmek amacıyla yetiştirilen ve kısa sürede yenilenebilen biyokütle kaynaklarıdır [1].

Enerji bitkileri yenilenebilir olmaları, kullanımları ile kükürt oksitli ve azot oksitli bileşikleri atmosfere yaymadıkları için hava kalitesini arttırmaları ve yeni doğal yaşam alanlarının geliştirilmesini sağlamaları, güneş enerjisi kullanım etkinliğinin yüksek olması ve bitkinin çok yüksek büyüme hızına sahip olması, bitkinin yüksek enerji değerine sahip olması, gübreleme, sulama ve hasat işletmelerinde fazla miktarda enerji kullanılmaksızın bitki veriminin yüksek olması ve dolayısıyla tarımının maliyetinin düşük olması, karada tarımı yapılabilen bir bitki olması, besin olarak ya da endüstriyel alanda kullanılması, bitkinin insanlara ve hayvanlara zarar verebilecek zehirli maddeler içermemesi, enerji ormanlarının

geliştirilmesinde en önemli etkiler olup, bu kriterler enerji sorunu çözümünde enerji bitkilerinin daha çok rol almalarına yol açmaktadır [50].

Doğal ormanlardaki ağaç türlerinde yılda en çok 7 t/ha odun üretilebilir. Enerji ormanlarından yılda 15-35 t/ha odun üretilmektedir. Kısa sürede yetişen orman ürünlerine örnek olarak pek çok türü bulunan okaliptüs ve kavak türleri verilebilir. Kısa sürede yetişebilen orman ürünleri 2-8 yıldan sonra hasat edilebilir. Normal ormanların hasat süreleri 30-60 yıldır.

Tüm bitkiler, güneş enerjisini belli bir verimlilik ile biyokütleyle dönüştürürler. Bitkilerin kısa dönem (günlük) ve uzun dönem (yıllık) enerji verimlilik değerleri vardır. Çizelge 3.3'de değişik bitkiler için kısa dönem enerji verimlilik değerleri, Çizelge 3.4'de ise uzun dönem enerji verimlilik değerleri verilmektedir [51].

Çizelge 3.3. Çeşitli bitkiler için büyüme mevsimlerindeki kısa dönem fotosentez enerji verimlilik değerleri

Bitkiler	Ülkeler	Enerji Verimliliği(%)
C3 Bitkileri		
Buğday	Avustralya	2,4
Pirinç	Japonya	3,2
Patates	Hollanda	2,5
Ayçiçeği	Mısır	4,5
Çimen	Hindistan	1,8
C4 Bitkileri		
Şeker Kamışı	Avustralya	3,7
	ABD	4,0
Mısır	Kenya	3,7
	Japonya	4,8

Çizelge 3.4. Çeşitli bitkiler için büyüme mevsimlerindeki uzun dönem fotosentez verimlilik değerleri

Bitkiler	Ülkeler	Enerji Verimliliği(%)
Pirinç	Çin	0,08
Pirinç	Kolombiya	0,13
Hububat	ABD	0,23
Buğday	ABD	0,25
Mısır	Filipinler	0,29
Buğday	İngiltere	0,24
Yağlı Tohumlar	ABD	0,09
Ayçiçeği Tohumu	İspanya	0,11
Şeker Kamışı	Brezilya	0,31
Şeker Kamışı	Yeni Zelanda	0,20
Ticari Kerestelik Ağaç	ABD	0,06

Eucalyptus (sıtma ağacı) ağacı çok hızlı büyür. İçerdiği uçucu yağdan dolayı yaygın olarak kullanılan bir biyokütle kaynağıdır. Bazı Güney Amerika ülkelerinde Eucalyptus ağaçları odun kömürü kaynağı olarak da yaygın şekilde değerlendirilmektedir

Pamuk odunu (cotton wood), kızıl ağaç ve kavak gibi hızlı büyüyen ağaçlarda biyokütle kaynaklı enerji elde edilmesi amacıyla yaygın olarak yetiştirilmektedir [42].

Bazı bitki türleri verimli bir fotosentetik sisteme sahip olan ve yüzeylerine gelen güneş enerjisinin %2-3'ünü kullanabilen bitkilerdir ve bu bitkiler "C₄" bitkileri olarak adlandırılmaktadır. Bu bitkiler, yüksek oranda güneş ışığı alan bölgelerde yetişebilir, suyu çok daha verimli olarak kullanabilir, düşük karbondioksit konsantrasyonlarında dahi fotosentez yapabilir, ışığı kullanma yetenekleri yüksektir ve diğer bitki türlerine göre mevsimsel kuraklığa daha dayanıklıdır. Tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler tipik C₄ bitkileridir. Günümüzde C₄ bitkilerinden ısı ve enerji üretimini ve kullanımını arttırmada ekonomik ve teknik gelişmeler sağlanmıştır [52,53].

Biyokütleden enerji elde edilmesinde tatlı sorgum ümit verici bitkilerdendir. Etanol, pirolitik yağ, kalitesi arttırılmış yağlar, mangal kömürü, sentetik gaz ve bitkinin su ve şekeri alınmış posa kısmından elde edilen selülozik maddeler bu bitkiden elde edilen enerji türleri olarak sayılabilir. Tatlı sorgum, tahıllardan ve lignoselülozik biyokütle kaynaklarından daha yüksek verimle, daha düşük kalitedeki topraklarda, daha az gübre ve daha az su kullanılarak yetiştirilebilir ve toplam bioetanol verimi 5m³/ha.yıl'a ulaşabilir [54].

3.2.4. Su bitkileri

Su bitkilerinden biyokütle enerjisi eldesinde ise sıklıkla tek ve çok hücreli su yosunları kullanılmaktadır. Tek hücreli su yosunlarından olan Chlorella ve Scenedesmus, fotosentez verimlerinin yüksek olması nedeniyle açık havada seri şekilde üretilebilirler. Chlorella bitkisinin yıllık üretim miktarı, 401 ton/hm² yıl'dır. Su yosunlarının üretimi için gerekli besin maddeleri, atık sulardan sağlanabilmektedir. Tek hücreli su yosunlarının çoğu temiz sularda da yetiştirilebilmekte ve bunlardan çiftliklerde kısıtlıda olsa enerji uygulamalarında

yararlanılmaktadır. Ancak tek hücreli yosunların fazla su içeriği enerji üretiminde kullanımını zorlaştırmaktadır [13].

Mikro organizmalar diğer alternatif enerji kaynaklarının üretimine de yardım edebilmektedir. Örneğin hidrojen enerjisi, farklı mikroorganizmaların kullanılmasıyla da elde edilebilmektedir. Enterobacter aerogenes adı verilen bir bakteri türü, melastan fermantasyonla hidrojen üretmektedir. Cyanobacterium plectonema borganum adındaki bir diğer bakteri türü de ışık enerjisini kullanarak hidrojen üretmektedir [53].

Algler çoğu su kökenli organizmaları temsil ederler ve biyokütle kaynağı olarak organizmaların kaba fotosentez hızları net fotosentez hızlarına oranla daha düşük olduğu için oldukça umut verici organizmalar olarak değerlendirilirler. Damarlı bitkilerin aksine, alglerde fotosentezik olmayan solunum için gerekli enerjiyi sağlayan ikincil doku önemli ölçüde gelişmez. Algler gıda ve protein için bir kaynaktır. Hücreler fermantasyon ile %50-70 dönüşümle metan elde edebilir. Alglerin enerji kaynağı olarak kullanılması düşünüldüğünde, üretim için çok geniş alanlara ve büyük miktarlarda su ve özellikle azot ve fosfor içeren besleyicilere ihtiyaç duyulur.

3.2.5. Hayvansal atıklar

Hayvansal atıklar toplam biyokütle enerji potansiyelinin oldukça küçük bir bölümünü oluşturur. Üretimi sınırlı olan bu kaynakların en uygun kullanımı, küçük çaplı işlemler halinde üretildikleri yerde kullanımlarıdır. Hayvan atıklarının, az gelişmiş ülkelerde katı yakıt olarak doğrudan kullanımları yaygındır. Özellikle köylerde hayvan gübresinin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle katı yakıt olarak kullanılması, en verimsiz kullanım şeklidir. Hayvansal atıklar ve gübrenin en verimli kullanıldıkları alan ise biyokütledir [38]. Ülkemizde bütün hayvan gübresinin %25-30'u toprağa verilmekte, %20-25'i tezek olarak yakılmakta, geri kalanı ise kaybolmaktadır [55].

Hayvansal atıkların ortalama ısıl değeri kuru temelde 17.5 MJ/kg'dır. Nem içeriği ise %60-85 arasındadır. Nispeten yüksek nem içeriğine sahip olan hayvansal atıkların teknolojide kullanımını sınırlıdır.

Hayvansal atıkların enerji amaçlı kullanımında en verimli ve uygun yöntem “biyogaz” yöntemidir. Biyogaz çeşitli hayvan ve insan dışkıları ile tarımsal atıkların oksijensiz ortamda belirli sıcaklıkta mikroorganizmalarla parçalanması ve çürümesi sonucunda meydana gelmektedir. Yanıcı olan bu gazın esas bileşimini metan oluşturmaktadır. Mevcut çalışmalar biyogazın daha ekonomik üretimi üzerine yoğunlaşmıştır [39]. Çizelge 3.5’de bazı enerji kaynakları biyogaz ile karşılaştırılmıştır [55]. Biyogazın ısıl değeri bileşimindeki metan oranına göre değişmekle birlikte genellikle 19.7-25.2 MJ/m³’tür. Bir ton ahır gübresinden ortalama 40 m³ biyogaz elde edilebilmektedir [44,46].

Çizelge 3.5. Bazı enerji kaynaklarının biyogaz ile karşılaştırılması

Yakıt Türü	Birim Enerji Değeri (MJ)	Yanma Verimi (%)	Kullanılabilir Enerji (MJ)	Biyogaz Enerji Eşdeğeri
Biyogaz(m ³)	20	60	11.8	1 m ³
Elektrik(kwh)	3.6	70	2.5	4.7 kwh
Gazyağı(L)	38	50	19	0.62 L
Bütan(kg)	46	60	27.3	0.43 kg

Bileşiminde metan ve karbondioksit bulunan bir gaz karışımı olan biyogaz, ısıl değeri yüksek bir enerji kaynağıdır. Bir çok Afrika ve Asya ülkesinde biyogaz yakıt olarak kullanılmaktadır. Yaklaşık 4.5 milyon dolayındaki tesisle, biyogaz tesisinin en çok olduğu ülke Çin’dir. Biyogaz sadece enerji üretiminde kullanılmasının yanında, tarımsal üretimde fermente olmuş değerli organik gübre elde edilmesinde de önemli bir kullanım alanı bulunmaktadır [25].

Ülkemizde biyogaz potansiyelinin tespiti konusunda yapılan çeşitli çalışmalarda, yanmış hayvansal atıklardan elde edilebilecek biyogaz potansiyelinin 3 milyar m³/yıl ile 5 milyar m³/yıl arasında olduğu belirlenmiştir. Bu miktarlar 1993 yılı toplam enerji tüketiminin %4.5-8.5’ünü teşkil etmektedir [17]. Öte yandan Türkiye’de bulunan 2000’in üzerindeki çöplükte kendiliğinden oluşan metan gazı miktarı 650 milyon m³ olarak kabul edilmektedir. Bu miktarda yaklaşık 650 000 tep’e veya 8 milyar kWh elektrik enerjisine eşdeğerdir [14].

3.2.6. Şehirsel ve endüstriyel atıklar

Günümüz toplum hayatının temposu ile hızlı sanayileşme sürecine ve artan nüfusa paralel olarak şehirlerde kişi başına günlük çöp üretiminin ve endüstriyel atıkların artmasıyla, biyokütleden yakıt ve kimyasal madde eldesinde şehirsel katı atıkları ve endüstriyel atıklar üzerine çalışmalara başlanmıştır. Şehirsel katı atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek ve diğer kullanım maddelerinden oluşmaktadır. Her yıl ABD’de yaklaşık 250 Mton şehirsel katı atık oluşmaktadır. Şehirsel katı atıklar yaklaşık 19 MJ/kg ısı değere sahiptir [41]. Şehirsel katı atıkların %80’i yanabilen bileşiklerden oluşmaktadır ve bu yanabilen bileşiklerin %82’si de kağıt, çöp ve bahçe atıkları gibi biyolojik kökenlidir. Kağıt ürünleri belediye kağıt atıkların en büyük kısmını oluşturmaktadır. ABD’de 1988 yılında 160 Mton kağıt atığı toplanmıştır [18].

Birçok şehir katı atığı toprak altında bozundurulmuş gaz yakıtlar elde edilmektedir. Toprak altında toplanan bu atıkların doğal olarak uğradıkları anaerobik bozunma sonucunda metan zengin gaz elde edilmektedir. Bu çöpler anaerobik (oksijensiz ortamda) koşullarda bakteriler tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüşebilmektedir [56].

Doğanın korunması için çöplük gazlarının yakılması zorunludur. Bu bir gaz yakma bacasında, kazanda, bir gaz motorunda veya bu üçünün kombinasyonundan oluşan bir sistemde gerçekleştirilebilmektedir. Gazların kazanlarda yakılması da pek geçerli bir çözüm değildir. Kıvılcım ateşlemeli (otto) gaz motoru aracılığı ile çöplükte elektrik enerjisi üretilebilmektedir. Elektrik hem ısıdan daha değerli bir enerjidir, hem de kolayca uzak mesafelere taşınabilmektedir [57].

Son yüzyıl içerisinde kağıt endüstrisindeki büyüme şehir katı atıklarının en önemli bileşeni olan atık kağıt üretimini arttırmaktadır. Kereste, kontroplak, kağıt hamuru, kağıt ve mobilya endüstrisinin atıklarının 2000’li yıllarda en büyük alternatif yakıt kaynağını oluşturacağı tahmin edilmektedir [50].

Gıda endüstrisi atıkları, enerji kaynağı olarak büyük bir potansiyele sahiptir. Gıda endüstrisinde çok çeşitli atıklar elde edilir. Tahıl, nişasta ve selüloz içeren atıklar önemli atıklar olmakla birlikte diğer önemli bir atıkta tahıl atıklarında önemli oranda bulunan lifli atıklardır. Et endüstrisi atıkları da önemli oranda yağ ve protein içeren atıklardır. Bu tür atıklar metan üretiminde kullanılmaktadırlar.

Kanalizasyon atıkları, şehirseller atıkların önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Organik madde, azotlu bileşikler ve diğler iz elementlerini içeren kanalizasyon atıklarının filtre edilerek suyu uzaklaştırıldıktan sonra biyokütle enerjisi kaynağı olarak kullanılabilir. Organik maddeler kanalizasyon atıklarının %50-70'ini oluşturur, ayrıca yaklaşık %2 N, %4 P₂O₅, %0.5 K₂O ve kadmiyum, kurşun, bakır, çinko gibi iz elementlerini de içermektedirler. Ham kanalizasyon atıklarının kuru temelde enerji içeriğı yaklaşık 16.3 MJ/kg'dır [19,11].

Endüstriyel atıklar genellikle işleme, paketleme, taşıma, pazarlama işlemleri sırasında ortaya çıkan atıklardır. Uygulanan yöntem, işlenen maddenin miktarı ve çeşidi çok fazla çeşitlilik gösterdiğinden sanayi atıklarının bileşimleri birbirinde tamamıyla farklı olabilmektedir. Endüstri atıkları seramik atıklarından kauçuk, metal, parça metaller, kağıt, karton, plastik ve tekstil atıkları gibi geniş bir yelpazede olabilmektedir. Minimum %40 oranında organik madde içeren sanayi atıklarından yıllık 60 Mton organik katı atık elde edilmektedir.

3.3. Biyokütle Potansiyeli

Artan enerji talebine karşı fosil yakıtların azalması ve çevre bilincinin giderek artması gelecekte kullanılacak enerji için yenilenebilir enerjilerin kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Bütün yenilenebilir enerji kaynakları yaklaşık olarak dünya birincil enerji kaynaklarının %18'ini ve yenilenebilir enerji kaynaklarının %55'ini ise biyokütle oluşturmaktadır [58]. Endüstrileşmiş ülkelerde enerji tüketiminin %3'ünü biyokütle karşılamaktadır. Dünya nüfusunun yaklaşık %50'sini oluşturan gelişmekte olan ülkelerin kırsal kesimlerinin büyük bir bölümünde yakıt için en çok kullanılan kaynak bir biyokütle olan odundur. Biyokütlenin gelişmekte olan ülkelerin birincil enerji tüketimleri içindeki payı %53 ve dünya birincil enerji tüketimindeki payı ise %14'dür [59,60].

Dünya üzerindeki bitkilerin fotosentez yoluyla oluşturdukları karbon miktarının yaklaşık olarak 2.10¹¹ ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir. Teorik olarak hesaplandığında bu enerji kaynağı dünya enerji ihtiyacının 10 katını besin ihtiyacının ise 100 katını karşılayabilecek değerdedir [61].

Tahmini olarak biyokütlenin dünyadaki yıllık üretiminin ise 10¹¹-10¹² ton arasında olduğu belirtilmektedir. Odun, tarımsal atıklar ve şehirseller katı atıklar gibi

atıklar ticari biyokütle kaynakları, hayvansal atıklar, gıda işleme atıkları, enerji bitkileri ve suda yetişen bitkilerin oluşturduğu biyokütle kaynakları ise ticari olarak değerli görülmemektedir.

Sanayileşmiş ülkelerin biyokütle enerjisinden yararlanma oranları %3 ün altında olmakla beraber, bu oran giderek artmaktadır. Bu oran Finlandiya’da %15, İsveç’te %9, ABD’de %4, eski SSCB’de %3-4’tür. Gelişmekte olan ülkelerde biyokütle enerjisinin enerji kaynakları arasındaki kullanım payı daha yüksektir. Nepal’de %95, Kenya’da %75, Hindistan’da %50, Çin’de %33, Brezilya’da %25, Mısır ve Fas’ta %20 oranında enerji biyokütleden elde edilmektedir. Çizelge 3.6’da ülkeler bazında dünyadaki biyokütle enerji kullanımları verilmiştir [62].

Çizelge 3.6. Dünyadaki biyokütle enerjisi kullanımı

Ülke	1990 Yılı Top. Enerji Kullanımı(Mtep)	1990 Yılı Biyokütle Kullanımı (Mtep)			
		BUN	WEC		UN
			Klasik	Modern	
Kuzey Amerika	2 277	96	38	19	
Batı Avrupa Ülkeleri	1 379	32	20	10	
Doğu Avrupa Ülkeleri	1637	44	30	10	
Japonya+Avustralya	503	1	4	7	
Sanayileşmiş Ülkeler	5 796	173	92	46	
Toplamı					
Latin Amerika Ülkeleri	417	88	125	46	132
O.Doğu+K.Afrika Ülkeleri	294	15	21	0	
Orta Afrika Ülkeleri	291	180	141	5	
Pasifik+G.D.Asyâ Ülkeleri	1 091	331	347	16	
Güney Asya Ülkeleri	498	296	204	8	
Gelişmekte Olan Ülkeler	2 591	910	838	75	165
Toplam Dünya	8 387	1083	1 501		1 880
BUN: Biyokütle Kullananlar Topluluğu, WEC: Dünya Enerji Konseyi (1989), UN: Birleşmiş Milletler tarafından yayınlanan değerler					

ABD ve Brezilya'da 1981'den bu yana uygulanan biyokütleden etanol üretim endüstrisi çok gelişmiştir. Bu endüstri, mısır fabrikalarında kurulmuş; mısır yağı, hayvan yemi ve etanol üretimini içermektedir [63].

2000 yılına kadar Avrupa ülkelerinin yıllık yaklaşık $3.78 \cdot 10^2$ GJ'lük kullanılabilir enerjiye dönüşebilecek biyokütle potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir [44]. ABD'de ise 2000'li yıllarda enerji üretiminde toplam biyokütle potansiyelinin yaklaşık olarak 700 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir [64]. Güney Afrika ülkelerinde ise nüfusun büyük bir çoğunluğu ile orta ya da küçük ölçekteki sanayi kuruluşları enerji gereksinimlerinin büyük çoğunluğunu biyokütleden karşılamaktadır.

2020 yılında Dünya Enerji Konseyi raporlarında yeni ve yenilenebilir kaynaklarla enerji talebinin minimum %3-4'ünün, maksimum %8-12'sinin karşılanabileceği belirlenmektedir. Yapılan tahminlere göre modern biyokütle ile sağlanacak enerji, jeotermal enerjinin 6.4 katı, rüzgar enerjisinin 2.6-3 katı, güneş enerjisinin 1.6-2.2 katı olabilecektir. Görüleceği gibi en büyük pay modern biyokütleyle ayrılmıştır. 2020 yılında modern biyokütle enerji üretiminin ABD'de 235-410 Mtep, Almanya'da 11-21 Mtep, Japonya'da 9-12 Mtep olması planlanmıştır. Yapılan tahminlere göre, modern biyokütle güneş, rüzgar, jeotermal ve deniz enerjilerinden daha büyük yer kapsayacaktır.

Enerjinin temini ve kullanımı sosyal etkilere ve de çevresel etkilere sahiptir. Nüfus artışı, artan refah ve taleplerin doğurduğu lüks yaşam istemi, maddi kazanç, hareketlilik ve iletişim ile giderek artan sayıdaki insanın bu arzulara kavuşmak için malzemeye, teknolojiye ulaşması beraberinde çoğalan enerji talebini ve yeni yatırımlar ile enerji kaynaklarının artırılması zorunluluğunu doğurmuştur. Son 30 yılda dünya enerji ihtiyacı 3.3 Gtep (1960)'den 8.8 Gtep (1990)'e çıkmıştır. 1990 yılında dünyanın birincil enerji gereksiniminin %12'si biyokütle enerjisinden karşılanmıştır. Dünya genelinde ve özellikle Avrupa'da, gerek endüstriyel ve gerekse enerji amacına yönelik modern biyokütle teknolojisi hızla gelişmektedir [65].

Ülkemizde önemli bir biyokütle kaynağı olan odunun, hayvan ve bitki atıklarının toplam olarak ülkemiz birincil enerji tüketiminin %10'unu ve konutlardaki enerji tüketiminin %40'ını oluşturduğunu göstermektedir.

Ülkemiz tarımsal atıkları 9.5 milyon ton petrol eşdeğeridir. Böylelikle ülkemiz OECD ülkeleri arasında dördüncü sırada, atıkların geri kazanılabilir enerji potansiyeli açısından ise 5.4 Mton petrol eşdeğeri ile ikinci sırada yer almaktadır.

Türkiye’de biyokütle olarak odun ve tezek kullanımı yaygındır. Geçmişten beri süren bu klasik ve ilkel biyokütle kullanımı dünya ortalaması altında enerji üreten Türkiye’nin enerji sektörünün yeterinde gelişmemesinin ve yetersizliğinin sonucudur. Ülkemizin pek çok yöresinde selüloz ve lignince zengin olduğu için hayvan yemi olarak kullanılmayan tarımsal atıklarla, tarımsal ürünleri işleme tesislerinde oluşan atıkların değerlendirilmesi için çalışmalar yapılması gerekmektedir [66].

Önemli bir tahıl üreticisi olan Türkiye, dünyada ki tahıl üreticisi ülkeler arasında dokuzuncu sırada yer almaktadır. Türkiye’de 1997 yılı itibariyle buğdayın 9.34 milyon hektar alanda üretimi yapılmakta ve yılda 18.6 Mton buğday elde edilmektedir. Arpada bu değer yılda 8.2 Mton olmaktadır. Yulaf, çavdar ve pirinçte ile 280, 235 ve 165 bin ton ürün sağlanmaktadır.

Tahıl sapları yüksek ısı değerine sahiptir. İyi kalitede kömürün ısı değerinin yaklaşık yarısına eşdeğerdir. Üretilen her kilogram buğdaya karşılık elde edilen buğday sapının verimi 1.5-4 kg arasında değişmektedir. Buğday saplarının enerji eşdeğeri $9.2 \cdot 10^{10}$ kWh/yıl’a eşdeğerdir. Bu enerji değeri lignoselülozik kaynakların değerlendirilmesinin değerini göstermektedir.

Ülkemiz bulunduğu iklim kuşağı nedeni ile yıllık biyokütle üretimi çok zengin olan bir ülkedir. Türkiye’de 1981 ve 1982 yılında oluşan toplam tarımsal biyokütle miktarı Çizelge 3.7’de verilmiştir [67].

Çizelge 3.7. Türkiye’de 1981-1982 yılında oluşan toplam tarımsal biyokütle miktarı

Ürünler	1981 (Bin ton/yıl)	1982 (Bin ton/yıl)
Tahıllar	25395	26418
Baklagiller	874	1222
Sınai bitkiler	11872	13480
Yağlı tohumlar	1476	1509
Yumrular	4242	4179
Sebzeler	12173	12411
Meyveler	7779	9291

Biyokütle potansiyelimizin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Ülkemizin bir çok yöresinde oluşan selüloz ve lignince zengin olduğu için hayvan yemi olarak

kullanılmayan tarımsal atıklarla, tarımsal ürünleri işleme tesislerinde oluşan atıkların değerlendirilmesi gerekmektedir.

Türkiye’de yetiştirilen pamuğun birim alanda elde edilen ortalama verimi 540 kg/dekar’dır. Ülkemizde mevcut pamuk üretimi dikkate alındığında 324 Mton/yıl pamuk sapının enerji eşdeğeri $5.93.10^{12}$ MW/yıl dolayındadır. Bu değer yılda iki milyon ton taşkömürüne eşdeğerdir.

Kenaf ve ayçiçeği gibi bitkilerin 45 ton/hm² yıl gibi yüksek hasat verimine sahip olduğu göz önüne alınarak, yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi önerilmektedir [46].

Türkiye’de toplam yaklaşık 20 milyon hektar orman alanı, ülke topraklarının %26’sını kaplamaktadır. Odunun toplam hacmi 1965-1995 periyodunda %75 artmıştır. Ormanlarımızın ortalama değerleri 42.1 ile 55.2 m³/ha arasında değişir. Çizelge 3.8’de Türkiye ormanlarının istatistiksel değerleri verilmiştir [68].

Çizelge.3.8. Türkiye ormanlarının istatistiksel değerleri

Karakteristikler	1965	1970	1975	1980	1985	1990	1995
Toplam alan (10 ⁶ ha)	20.2	20.2	20.2	20.3	20.4	20.4	20.5
Ağaçlandırılan alan (10 ⁶ ha)	0.2	0.3	0.5	0.6	0.9	1.4	1.5
Kozalaklı ağaç yüzdesi	62.9	63.2	63.5	63.9	64.3	64.5	64.7
Korunmalı ormanlar (%)	0.7	1.0	1.5	2.0	2.2	2.4	3.3
Ortalama artış (10 ⁶ m ³)	27.1	27.8	28.5	29.2	30.1	30.8	31.7
Toplam hacim (10 ⁶ m ³)	884.7	920.6	959.5	998.5	1040.6	1084.9	1133.9
Kesim (10 ⁶ m ³)	22.8	22.8	17.6	17.6	17.6	20.6	19.1

Yakıt olarak tüketilen odunun çevresel bozunmalara neden olacak şekilde kullanılması ile önemli bir sanayi ham maddesi yakılarak yok edilmektedir. “Enerji Ormanları” bu durumun önlenmesi için uygulanabilecek çözüm önerilerinden biridir. Ülkemizde 4 milyon hektar bozuk, 1 milyon hektar verimli olmak üzere 5 milyon hektar enerji ormanı alanı vardır. Çizelge 3.9’da ülkemizde enerji ormanlarından elde edilebilecek odun üretim tahminleri verilmiştir [70].

Ülkemizde hayvancılık önemli bir yer kaplar. Ülkemiz, hayvan atıkları açısından da zengin potansiyele sahiptir. Hayvansal atıkların %25-30’u gübre olarak,

%20-25'i tezek yapımında değerlendirilmekte ve geri kalan kısmı ise kullanılmamaktadır. Hayvansal atık potansiyelinin 1984 yılı istatistik değerlerine göre çeşitli havanlardan elde edilebilecek kuru temele göre yaklaşık 10 Mton/yıl olduğu tespit edilmiştir [71].

Çizelge 3.9. Enerji ormanlarından elde edilebilecek odun üretim tahminleri

Yıllar	Enerji Ormanlarından Odun Üretimi (1000 Ton)
1991	250
1993	1000
1995	4500
1997	8549
1999	8726
2000	8820
2005	9000
2010	10000

Ülkemizde hayvansal atıkların oksijensiz ortamda fermantasyonu ile üretilen “biyogaz” potansiyeli 2.8-3.9 milyar m³ olup, bu potansiyelin petrol eşdeğerinin 1.4-2 Mtep olarak belirlenmiştir. Enerji eşdeğeri ise yaklaşık olarak yılda 24.5 milyon kWh'tır. Diğer taraftan hayvan gübrelerinin biyogaz tesislerinde değerlendirilmesi sonucu elde edilecek biyogübrenin kimyevi gübre karşılığı toplam 2.8 Mton/yıl'a ulaşmaktadır [63]. Çizelge 3.10'da ülkemizdeki tezek ve bitki atıkları üretimi verilmiştir [69].

Çizelge 3.10. Tezek ve bitki atıkları üretimi

Yıllar	Tezek(Bin ton)	Bitki atıkları (Bin ton)	Toplam(Bin ton)
1980	11639	1200	12839
1985	9608	1431	11039
1990	8880	2200	11080
1991	8705	2295	11000
1992	8608	2314	10922
1993	8470	2372	10842

Ülkemizin enerji açısından dışa bağımlı olması, sürdürülebilir enerji politikaları üretirken yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütlenin de önemle değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu potansiyelin daha etkin değerlendirilmesi yönünde çalışmalara hız verilmelidir.

3.4. Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle

Biyokütle kullanımıyla sera etkisi yaratmayan, çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütle, kullanım sırasında ortaya çıkan karbondioksiti, yetiştirilmesi sırasında atmosferden alarak kullanmakta ve böylece biyokütlenin kullanımı ile atmosferde karbondioksit miktarında artış olmamaktadır. Biyokütlenin kullanımı ile birlikte yenilenebilir olamayan fosil enerji kaynaklarının kullanımı ve bunların yarattıkları sera etkileri de azalacaktır. Günümüzde gelişmiş ülkelerde bir çok önemli endüstride, çevresel etki yaratmayan biyokütlenin kullanılması hedeflenmektedir.

Biyokütle yakıtları ihmal edilebilecek miktarda kükürt içerir ve bu yakıtların kullanımı ile asit yağmurlarına neden olan kükürtdioksit oluşumu çok az miktardadır. Biyokütlenin yakılması ile oluşan kül miktarı, kömürün yanması sonucunda açığa çıkan küle oranla çok az miktardadır ve bu kül çiftliklerde toprağı beslemek için kullanılabilir.

Biyokütle enerji bağımlılığı açısından fayda sağlayabilecek yerel bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle kullanımı ile ithal edilen yakıtlarda olan kaynak belirsizliği ve fiyat dalgalanmalarından etkilenilmez ve yabancı kaynaklara olan bağımlılık azalır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde etanol ve metanol gibi sıvı bio yakıtların kullanım ile petrol ithalatı için gerekli olan ekonomik baskı da azalmış olacaktır.

Biyokütle doğada enerji-yoğun bir şekilde bulunmaz ve buna bağılı olarak biyokütlenin doğal halde bulunduğu gibi kullanılması durumunda net enerji üretimi az ve enerjinin maliyeti de yüksek olacaktır. Biyokütlenin yığın yoğunluğu düşüktür ve bu da taşıma ve kullanımını zorlaştırır ve maliyeti artırır. Bu nedenle biyokütle kaynağını konsantrasyonunu arttıran dönüşüm teknolojileri ile bu sorunun üstesinden gelinebilir.

Bölgesel olarak yakacak odunun azlığı ve doğal ormanların yok olmasına neden olan kullanımları giderek artmaktadır. Bu genellikle Nepal, Hindistan ve Afrika'daki Büyük Sahranın alt kısımlarında olmaktadır. Yinede, orman alanlarının kentsel alanlar ve tarım alanlarına dönüştürülmesi, ormanların yok olmasında en önemli etken olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, birçok Asya ülkesinde orman olmayan alanlardan elde edilen yakacak odunlar enerji amaçlı kullanılmaktadır [37].

Yakıt olarak biyokütlenin doğrudan kullanımını uygun değildir. Kuru temel üzerinden hesaplanan ısı değeri, doğrudan yakıldığında biyokütlenin ısı değerini yaklaşık %20 azaltan nem içeriği için düzeltilmelidir. Gazlaştırmada düşük kalorili gazlar ilave net enerji kayıpları getirir ve sentetik doğal gaz ve sıvı yakıtlar dönüşüm sonucunda orijinal ısı değerinin %30'u kadar olan net enerjinin azalması gözlenir [71].

Biyokütle kullanımı için vergilendirme politikaları cazip kılınmalıdır., Vergi indirimi ve fosil yakıtın kullanımını özendirecek politik ve mevzuatla ilgili karşı görüşler sürekli ortaya çıkmaktadır. Yenilenebilir enerjilerden elde edilen enerji fiyatları, biyokütle ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının çevresel faydası göz önünde bulundurulduğunda bu kaynakların düşünülenden daha ekonomik olduğunu göstermektedir.

Buğday, şeker, kolza ve ayçiçeğinden elde edilen sıvı bio-yakıtlar Avusturya, Belçika, Fransa, Almanya, İtalya ve İspanya gibi Avrupa topluluğunun bazı üye ülkelerinde kullanılmaktadır [37].

Biodizel üretimi 1991 yılında 11000 ton iken 1997 yılında 1286000 ton'a ulaşmıştır Biodizel üretiminde kullanılan yağın %84'ü kolzadan, %13'ü ayçiçeğinden, %1'i soya fasulyesinden, %1'i hurmadan ve %1'i diğer yağlı tohumlardan elde edilir [72].

Biyokütleyi kimyasal yolla piroliz yağlarına dönüştürmek için ısı uygulanır. Katı biyokütle materyaline göre daha kolaylıkla taşınabilir ve depolanabilir olan piroliz sıvısı elektrik üretmek için petrol gibi yakılabilir. Piroliz ayrıca biyokütleyi köpük yalıtımı, kalıp plastik, odun yapıştırıcıları yapmak için kullanılan kimyasallar olan fenolik yağlara da dönüştürür.

Biyokütle kimyasal hammadde endüstrisinde önemli bir yer tutan fosil kaynaklarla rekabet etmektedir. Bugün dizel ve benzinli yakıtlarda biyokütleden elde

edilen katkı yakıtların belli yüzdeler ile kullanılması kanun ile zorunlu kılınmaktadır. Biyokütle yenilenebilir, kolay bulunur ve yetişme yerine adapte edilebilen bir enerji kaynağıdır. Ürünler kullanım amaçlarına uygun olarak yetiştirilebilirler. Biyokütleden üretilen kimyasal endüstrisinin başarısı kaynağa ve hammaddeye, birincil kimyasallar ve selüloz, laktik asit, levulinic asit gibi petrokimya endüstrisinde üretilmeyen kimyasalların talebine bağlıdır. Bu kimyasallardan, ilk termoplastik ve sentetik elyaf selüloz türevlerinden elde edilmiştir. Önemli bir petrokimyasal olan asetaldehit, laktik asitten elde edilebilir. Levulinik asit tuzlarının motor soğutucusu olan etilen glikolün yerini alması amaçlanmıştır.

Biyokütlenin üretim maliyetinin düşürülmesi hala en önemli konulardan biridir. Biyokütlenin verimini arttırarak üretim maliyetleri azaltmak ve aynı zamanda kalıntıların kullanımını arttırmak, dönüşüm verimlerini geliştirmek, fosil yakıtlarla rekabetini sağlayabilmek için ekonomikliliğini arttırılması biyokütlenin hedeflenen amaçlarıdır [37].

4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütle enerji kaynakları, fosil enerji kaynaklarından farklı bazı özellikler taşımaktadır. Biyokütle kaynakları genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısıl değerlidir. Biyokütlenin bu olumsuz özellikleri, çeşitli dönüşüm prosesleri ile ortadan kaldırılabilmekte ve fosil yakıtların yerine kullanılabilir daha kullanışlı ve değerli katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilebilmektedir [73]. Biyokütleden elde edilen yakıtların çeşitliliği, uygulanan dönüşüm prosesleri ve kullanılan biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak değişir. Çizelge 4.1’de biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri, biyokütle kaynakları ve elde edilen ürünler verilmiştir [74].

Çizelge 4.1. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri

Ürün	proses	Besleme özelliği	Besleme tipi	durum
Isı	Direk yanma	Kuru	Odun	1
	Aerobik Parçalanma	Yaş	Hayvansal Atık	3
Katı yakıtlar	Piroliz	Kuru	odun	1
Gaz yakıtlar	Anaerobik parçalanma	Yaş	Hay./Yeşil Ekin Atık.	1
	Hava Gazlaştırma	Kuru	Odun ya da Kuru Ekin	1
	Hidrojen Gazlaştırma	Kuru	Atıkları	1
	Oksijen Gazlaştırma	Kuru	Odun	1
Sıvı yakıtlar	Piroliz	Kuru	Odun	1
	Diket Sıvılaştırma	Kuru/Islak	Odun Atıkları	4
	Fermantasyon	YüksekŞeker İçeriği	Şeker Kamışı	1
	+hidroliz	Niştastalı	Hububat	1
	+kuvvetli hidroliz	Selilozik/ İgnoselilozik	Odun yada Kuru Ekin Atıkları	4
	Selilozik Fermantas.	Selilozik	Kuru Ekin Atıkları	4
	Yağ ekstraksiyonu	Ağır yağ içeriği	Yağlı Hurma, Ayçiçek	2
	Hidrokarbon ekstraksiyonu	Kompleks hidrokarbon içeriği	Euphorbiaceae	2

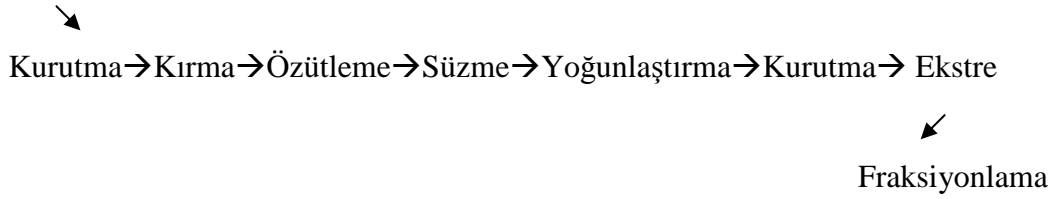
1 = Düşük ve orta besleme maliyeti teknoloji, 2 = Yüksek besleme maliyetli teknoloji, 3 = Düşük ısıtma seviyeli teknoloji, 4 = Deneysel

Biyokütleyle uygulanabilecek dönüşüm prosesleri, fiziksel, biyolojik-biyokimyasal ve ısıl süreçler olmak üzere üç grup altında toplanabilir.

4.1. Fiziksel Süreçler

Genel olarak bir bitkinin işlenmesinde gerekli temel işlemler Şekil 4.1’de şematik olarak gösterildiği gibi boyut küçültme (kırma, öğütme), özütleme, süzme, yoğunlaştırma (deriştirme) ve fraksiyonlamadır [75].

BİTKİ



Şekil 4.1. Bitkilerin işlenmesinde gerekli temel işlemler.

4.1.1. Kurutma

Kurutma işlemi, suyun biyokütleden uzaklaştırılması işlemidir. Biyokütlenin en ucuz kurutma yöntemi açık havada yapılanıdır. Ancak biyokütlenin özelliği, mevsim koşulları vs. açık havada kurutma için yeterli değil ise, püskürtmeli kurutucular ve sıcak hava akımlı fırınlar gibi başka kurutucular da kullanılabilir.

4.1.2. Briketleme

Biyokütlenin çeşitli yöntemlerle briketlenerek katı yakıt halinde tüketime hazırlanmasıdır.

4.1.3. Parçacık boyutunun küçültülmesi

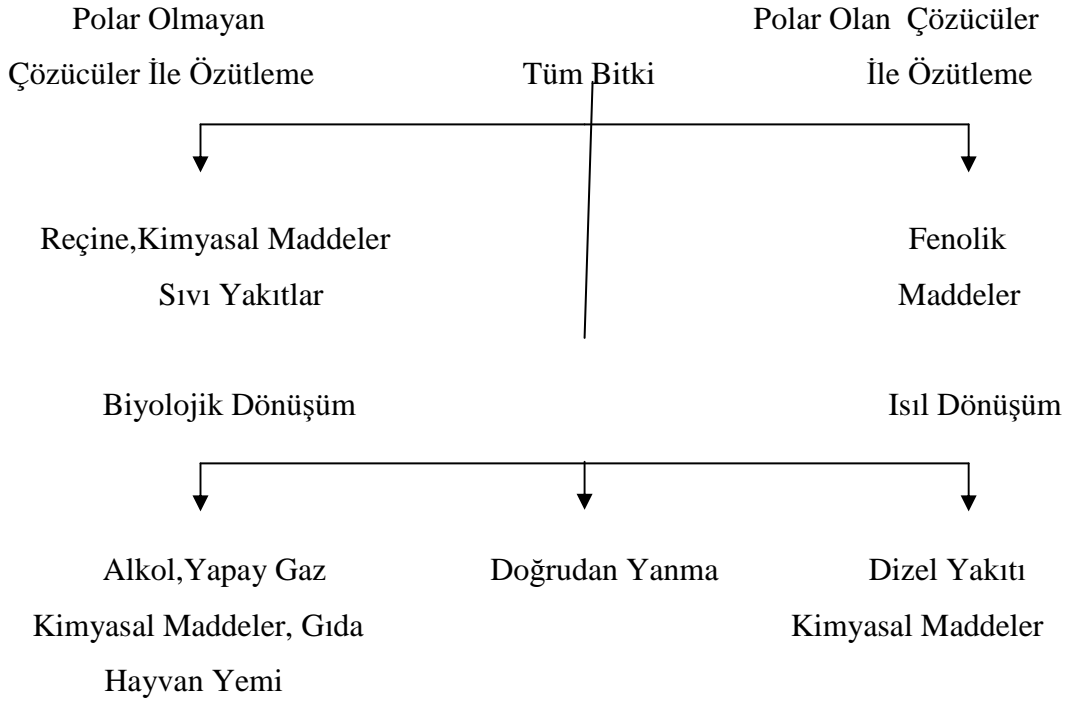
Biyokütlenin yapısına ve cinsine bağlı olarak, kırıcı, öğütücü, kesici gibi çeşitli boyut küçültme cihazları ile biyokütlenin proses ya da doğrudan kullanımı için hazırlanması işlemidir. Parçacık boyutunun küçültülmesi, biyokütlenin doğrudan yakıt olarak kullanımı, fabrikasyon olarak briketlenmesi, dönüşüm

süreçleri, depolama ve yükleme için önemlidir. Biyokütlenin son parçacık boyutu, ona uygulanacak dönüşüm sürecine bağlıdır

4.1.4. Özütleme - Ayırma

Biyokütle ayırma süreçlerine özütleme, damıtma ve kristalizasyon işlemleri örnek olarak verilebilir. Bitkilere uygulanacak özütleme işleminde polar olmayan çözücülerle, reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar elde edilirken, polar çözücülerle fenolik maddeler kazanılabilir.

Özütleme işlemi atığı, bitki küspesinden doğrudan yakmayla enerji elde edilmesinin yanı sıra biyolojik ve ısıl dönüşümle alkol, kimyasal maddeler, hayvan yemi, yapay gaz ve benzerleri de elde edilebilir. Şekil 4.2’de biyokütleden elde edilen ürünler şematik olarak gösterilmektedir [76].



Şekil 4.2. Biyokütleden elde edilen ürünler

Fiziksel süreçler, dönüşüm prosesleri için biyokütlenin işlenmesi amacı ile kullanılırsa “Biyokütlenin Ön Hazırlama İşlemleri” olarak tanımlanmaktadır. Biyokütlenin fiziksel süreçler sonrasında yakıt kalitesi artar ve doğrudan yakılarak kullanılabilir.

4.2. Biyolojik ve Biyokimyasal Süreçler

Bitkilere uygulanan biyolojik ve biyokimyasal süreçler, biyolojik süreçler, fermantasyon ve biyofotoliz başlıkları altında incelenebilir

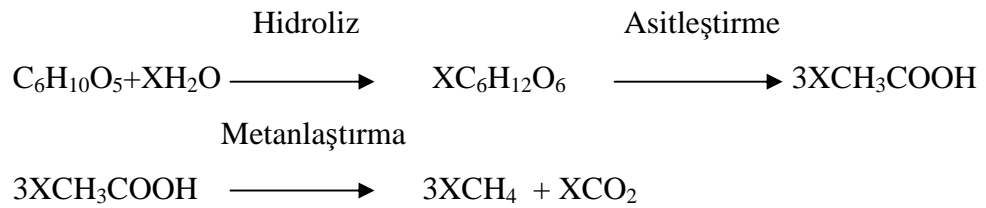
4.2.1. Biyolojik Süreçler

Biyolojik süreçler aerobik ve anaerobik parçalanma olarak iki grupta incelenebilir.

Aerobik bozunma geleneksel olarak gübre üretimi ve kirliliği azaltmada yaygın olarak uygulanır. Özellikle hayvan atıkları işleme süreci olarak kullanılır. Orman atıkları gibi hammaddeler içinde kullanılabilen aerobik bozunma, talebin fazla olmadığı düşük enerji sağlar.

Anaerobik şartlar altında bitkisel ve hayvansal atıklar gibi biyokütle hammaddeleri kullanılarak, metan ve karbondioksit karışımı olan biyogaz üretilmektedir. Anaerobik parçalanma tarımsal ve endüstriyel biyokütle atık ve kalıntıları için bir işlem süreci olarak büyük ilgi çekmiştir. Anaerobik parçalanmadan üretilen biyogazın kalitesi ve verimi hammadde tipine, bozunma sıcaklığına ve kalış süresine bağlı olacaktır. Bu süreçte kullanılan hammaddeler için genellikle ön işleme gerek duyulmaz. Fakat bitkisel maddelerin maserasyonu gaz verimini artırır. Bazı hammaddelerden elde edilen biyogaz %50'ye kadar CO₂ ve örneğin yakıt olarak kullanımından önce uzaklaştırılması gereken H₂S gibi diğer gazları da içerir. İnsan ve hayvan atıkları üzerine çalışan basit biyogaz tesisleri geliştirilmiş ve bu tesislerden Hindistan ve Çin'de pek çok sayıda kurulmuştur [74].

Metan gazının, biyokütlenin sudaki bulamacında oksijensiz ortamda elde edildiği süreç, yıllardır kanalizasyonda biriken atıkların parçalanarak yakıt gazı üretilmesi için kullanılmaktadır.



4.2.2. Fermantasyonla Alkol Eldesi

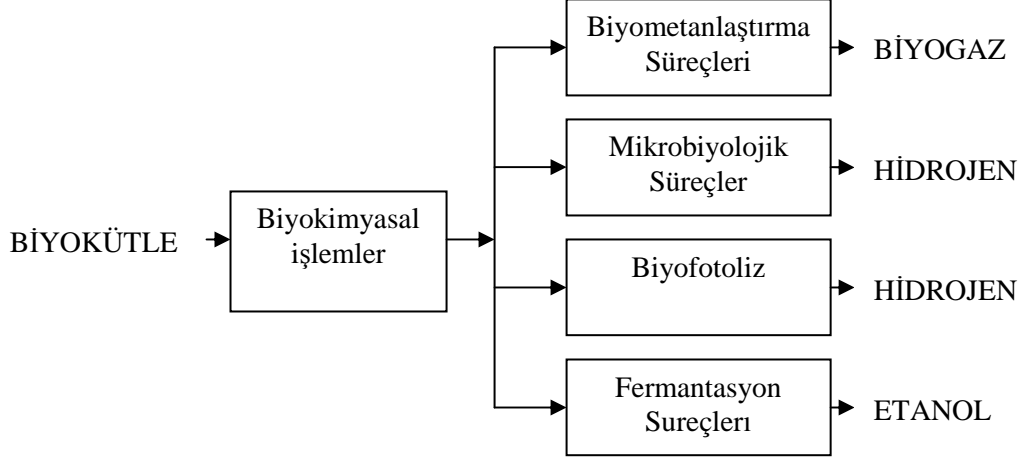
Fermantasyonla alkol ve buna bağlı olarak yakıt eldesi biyokütlenin en fazla değerlendirildiği alanlardan biridir. Geleneksel fermantasyon doğal yüksek şeker içerikli olan veya tahıllardaki nişasta gibi kolaylıkla hidroliz olabilen karbonhidratları içeren hammaddeleri kullanır. Fermantasyonda kullanılan bitkilerden ilk akla geleni şekerkamışı, tatlı-sorghum, şeker pancarı ve ananastır. Mısır, buğday, patates ve cavasa (bir tür euphorbia) gibi nişasta hammaddeleri, nişastaları şekere çevirmek için enzimli yada asitli hidroliz işlemine girmeleri gerekir. Ağaç ve odun kalıntıları gibi selülozik ve lignoselülozik hammaddeler daha güçlü ön işlem gerektirirler. Uygun bakteri kullanılarak selülozu doğrudan etanol ve asetik asite dönüştürmek mümkündür [74].

Tahıllardan alkol üretimi ve dönüşüm teknolojileri oldukça gelişmiştir. Tahıllardan üretilen etanolün fiyatı, fermantasyon organizmaları Zymonanas mobilis veya yeni prosesler, örneğin ekstraktif fermantasyon proseslerinin uygulanmasıyla belli bir oranda düşürülebilir. Tahıl ürünlerinin fiyatlarının büyük miktarda değişiklik göstermesi dolayısıyla yapılan çalışmaların büyük kısmı, lignoselülozik maddelerden etanol üretim teknolojileri üzerinedir. Alkol üretimi için iyi bir potansiyel kaynak olan şekerkamışı ve şekerpancarı, enerji üretimi için ekonomik bir kaynak değildir.

Fermantasyonla elde edilen alkolün önemli bir kullanım şekli petrokimya endüstrisinin önemli bir hammaddesi olan etilene dönüştürülerek giderilmesidir. Etanol dehidratasyonunun bilinen yöntemi alkolün alüminyum oksit üzerinden geçirilerek etilen elde edilmesidir. Böylece petrolün parçalanması ile elde edilen etilenin bitkilerden de elde edileceği görülmüştür.

Bitkilerden yakıt üretimi konusundaki son gelişmelerden biri de ayçiçek, soya, kolza (kanola), aspir gibi bitkisel yağların transesterifikasyon yöntemi ile dizel yakıt alternatifi olarak kullanılmasıdır. Transesterifikasyon yönteminde bitkisel yağ, katalizör varlığında bir monohidrik alkolle (metanol, etanol vb.) gliserin ve yağ asidi esteri oluşturur. Elde edilen ester ürün, çevre dostu bir yakıt olup her tür dizel motorlu taşıtta, motor konstrüksiyonunda değişiklik gerekmeksizin, motor karakteristiklerin de dizel yakıtına göre belirgin bir farklılık yaratmadan ve ayrıca bina ısıtılmasında yakıt olarak kullanılabilir [77].

Biyokütleden biyokimyasal donuşum sureçleri ile biyoyakıtlara geçiş Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Biyokütleden biyokimyasal dnuşum sureçleri ile biyoyakıtlara geçiş

4.3. Termokimyasal Sureçler

Biyokütleye uygulanan termokimyasal sureçlerin amacı, fosil yakıtlara alternatif, kararlı ozelliklere sahip, kolay depolanabilir ve taşınabilir yakıtlara ulaşmaktır. Isıl işlem sonunda karbon içeren biyokütle molekülü yükseltgenerek katı, sıvı ve gaz ürünler oluşur. Yükseltgenme tepkimesinde, sıcaklık, ısıtma hızı, biyokütle ile uygulanan surecin tip ve ozellikleri temel etkendir. Bu sureçlerden doğrudan elde edilen birincil ürünler, ham biyokütleden daha kolay kullanılabilir ve daha değerlidir. Birincil rnler daha kullanışlı ve değerli ikincil yakıtlara veya kimyasal ürünlere dnuştrlerek kullanılabilir. Isıl sureçler olarak da adlandırılan termokimyasal sureçler yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz şeklinde sınıflandırılabilir [78].

Biyokütleye uygulanan termokimyasal dnuşum teknolojileri, elde edilen ürünler ve bunların kullanıldığı alanlar Çizelge 4.2'de, termokimyasal dnuşum teknolojilerinin ozellikleri ise Çizelge 4.3'te verilmiştir [79].

Çizelge 4.2. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ürünleri ve kullanım alanları

Teknoloji	Birincil Ürün	Uygulama
Piroliz (genelde)	Gaz Sıvı (tar) Katı (char)	Yakıt Gazı Petrol yada sıvı petrol ürünleri Katı yakıt yada bulamaç yakıt
Flash (hızlı) Piroliz	Sıvı ürün	Petrol yada sıvı petrol ürünleri
Slow (yavaş) Piroliz	Katı ürün	Katı yakıt yada bulamaç yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Petrol yada sıvı petrol ürünleri
Gazlaştırma	Gaz	Yakıt gazı
Yanma	Isı	Isıtma

Çizelge 4.3. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinin özellikleri

	Piroliz		Sıvılaştırma	Gazlaştırma
	Yavaş	Hızlı		
HAMMADDE				
Besleme boyutu	Önemsiz	Küçük	Küçük	Karışık-Büyük
Nem içeriği	Düşük	Çok düşük	Çok düşük	Maksimum % 50
PARAMETRELER				
Sıcaklık, °C	500-700	500-900	250-350	800-1500
Basınç, bar	0,1-1	1	100-200	Maksimum 30
Maksim besleme hızı, t/h	5	0.05	0,1	20
ÜRÜNLER				
Gaz verim, ağırlıkça % kuru besleme	Max 40	Max 70	20	100-250
Isıl değer, MJ/Nm ³	5-10	10-20	2-6	5-15
Sıvı verim, ağırlıkça % kuru besleme	Max 30	Max 70	Max 50	Max 5
Isıl değer, MJ/kg	22	22	27	22
Katı verim, ağırlıkça % kuru besleme	30	Max 20	Max 25	ihmal edilebilir (kül)
Isıl değer, Mj/kg	30	30	30	

Uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçlerinden elde edilen birincil ürünler, uygulanan dönüşüm sürecine bağlı olarak katı, sıvı veya gaz olabilir. Bu ürünler doğrudan kullanılabilceği gibi daha yüksek kalitede yakıt ve kimyasal ürünler üretmek için kimyasal işlemlere tabi tutulabilirler. Termokimyasal dönüşüm süreçlerinden elde edilen birincil ürünler ve işleme teknolojileri Çizelge 4.4'te özetlenmiştir [79].

Çizelge 4.4. Birincil termokimyasal dönüşüm ürünleri ve teknolojileri

Ürün	oluşum	bileşenler	Dönüşüm yöntemi
Yakıt gazı	DID gazlar OID gazlar	CO,H ₂ ,CO ₂ ,CH ₄ ,N ₂ CO,H ₂ ,CO ₂ ,CH ₄ yüksek hidrokarbonlar	Piroliz, Hava gazlaştırma Piroliz, O ₂ gazlaştırma
Sıvı	Sentetik sıvı yakıt Kıatı-sıvı bulamaç Kıatı-su bulamaç	Suda çözünmeyen yüksek kaynama noktalı O ₂ 'li bileşikler Aktif karbon ve sıvı ürün Aktif karbon, su ve dengeleyici (Stabilizer)	Piroliz, Sıvılaştırma Piroliz Piroliz
Sulu çözelti	Atık su	Suda çözünebilen düşük kaynama noktalı O ₂ 'li bileşikler (Asetik asit gibi)	Piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma
Katı	Aktif karbon		Piroliz
Isı	Sıcak gaz		Yanma

Isıl süreçlerde taşıma ve depolama maliyetlerinin düşük olması ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeni ile sıvı ürünler daha büyük ilgi çekmiştir. Sıvı ürün, elementel bileşimi biyokütleyle benzeyen ve oksijenli hidrokarbonların çok karmaşık bir karışımından oluşmaktadır. Karmaşıklık ligninin indirgenmesinden ve kontrol edilemeyen indirgenmeden kaynaklanan fenolik bileşiklerde ortaya çıkar. Sıvı ürün genellikle oil yada bio-oil, daha yaygın olarak da “tar” olarak isimlendirilir. Sentetik sıvı ürün ayrıca iyileştirme işlemlerinin sonucunda sıvı hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir.

Piroliz sürecinden elde edilen katı ürün, gelişmiş ülkelerde metalürji endüstrisinde uygulamaları sınırlı olan “char”dır. Sıvı ürüne alternatif bir yaklaşım, char’ı öğütme ve kömür-su karışımlarında olduğu gibi, bir dengeleyicide su ile bulamaç haline getirilmesidir. Bu bulamaçlar tar ve char karışımından da elde edilebilir. Gaz, işletme içinde veya dışında güç üretimi için kullanılan orta ısı değerli yakıt gazlarıdır. Bu gaz CO, CO₂, H₂, CH₄ ve doymuş miktarlarını içerir. Gaz, metanol ve benzin gibi daha yüksek değerli ürünlere fiziksel ve kimyasal olarak yükseltgenebilir. Su, besleme olarak kullanılan biyokütledeki nemden ve aynı zamanda pirolizden bir reaksiyon ürünü olarak oluşmaktadır. Birincil piroliz ürünlerinden char çok karardır ve yapısal olarak bozunmaz. Sıvılar ise doğru şekilde depolandıkları takdirde oldukça kararlı bir yapıya sahiptir. Çizelge 4.5’te ikincil ürünler ve dönüşüm yöntemleri verilmiştir [79].

Çizelge 4.5. İkincil ürünler ve dönüşüm yöntemleri

İkincil Ürünler	Dönüşüm Yöntemleri	Proses
Oksijenli yakıtlar		
Metanol	Gazlaştırma	Sentez
Yakıt alkol	Gazlaştırma	Sentez
Hidrokarbon yakıtları		
Benzin	Piroliz	Hidrojenleme
	Piroliz	Zeolitler
	Sıvılaştırma	Hidrojenleme
Dizel	Metanol ile gazlaştırma	MTG
	Piroliz	Hidrojenleme
	Piroliz	Zeolit+MOGD
	Sıvılaştırma	Hidrojenleme
	Metanol ile gazlaştırma	MOGD
Fuel-oil	Piroliz	Stabilizasyon
Güç		
Güç	Piroliz	Türbin
	Gazlaştırma	Motor veya türbin
Kimyasallar		
Amonyak	Gazlaştırma	Sentez
Spesifik kimyasallar	Piroliz	Ekstraksiyon ve Dönüşüm

İkincil ürünlerin büyük miktarı birincil ürünlerden üretilebilir. İkincil ürünlerden hidrokarbon taşıt yakıtları, oksitlendirilmiş taşıt yakıtları, hidrojen ve amonyak içeren kimyasallar ve kimyasal açıdan özel maddeler üretilebilir.

4.4. Isıl Süreçler

Termokimyasal dönüşüm süreçlerinden elde edilen birincil ürünler, dönüşüm sürecine bağlı olarak gaz, sıvı veya katı olabilir. Bu birincil ürünler doğrudan kullanılabilir ya da daha yüksek kalite ve değerde yakıt veya kimyasal ürünler elde etmek üzere kimyasal işlemlere tabii tutulabilir. Bu sayede, hidrokarbon taşıt yakıtları, yükseltgenmiş taşıt yakıtları, hidrojen ve amonyak içeren kimyasallar ve spesifik kimyasallar üretmek mümkündür. [73,80].

Isıl süreçlerde taşıma ve depolama maliyetleri düşüktür. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeni ile sıvı ürünler daha büyük ilgi çekmiştir. Sıvı ürün genellikle oil, bio-oil, ya da tar olarak adlandırılırlar. Doğru olarak depolandığında oldukça kararlı bir yapıya sahip olan sıvı ürün (bio-oil) iyileştirme işlemleri sonucunda hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir [80].

4.4.1. Yanma

Doğrudan yanma, biyokütleden enerji üretiminin geleneksel şeklidir ve dünya nüfusunun yarısından fazlası için başlıca enerji kaynağını oluşturur [81]. Doğrudan yanma için hammadde kuru (>%85 kuru madde) olmalıdır. Daha ıslak maddelerde yanabilir, fakat üretilen enerjinin bir kısmı nemi buharlaştırmak için kullanılacağından ve yanma tam olarak tamamlanamayacağından yanmanın verimliliği azalacaktır. Yanma verimliliğinin asıl amaç olmadığı durumlarda, ikincil bir ürün olarak enerji üretimi ile birlikte, örneğin hayvansal atıklar veya kalıntılar gibi ucuz hammaddelerin kullanımını yararlı kılmaktadır. Örneğin şeker kamışından elde edilen küspe, şeker üretimi için ısı sağlamada, tarımsal kalıntıları kullanmada veya etanol üretiminde kullanılabilir [74].

Tam yanma biyokütlenin oksijenle, karbondioksit, su ve ısı şekline dönüşüm tepkimesi olarak tanımlanır. Şekerkamışı plantasyonlarında üretilen küspe, odun vb. gibi tarımsal ürünler yakılmak suretiyle enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Porto Rico'da şekerkamışlarının yakılmasıyla önemli ölçüde enerji sağlanmaktadır.

Şeker kamışı genellikle lif içeriği az, şeker içeriği fazla olacak şekilde yetiştirilir. Bu içerik yaklaşık %14-15 dolayındadır.

Yakıt olarak biyokütlenin direk kullanımında en büyük dezavantaj, fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında enerji yoğunluklarının düşük olmasıdır. Örneğin odunun enerji yoğunluğu (186 j/ton), kömürün enerji yoğunluğu (306 j/ton) ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür [74].

4.4.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, gaz ürün veriminin önemli olduğu ısıl dönüşüm sürecidir ve düşük enerji gazları veren hava gazlaştırması, sentez gazı üreten oksijen gazlaştırması ve sentetik doğal gaz üretimi için kullanılan hidrojen gazlaştırması olmak üzere üç alt başlıkta incelenebilir. Üç farklı ısıl dönüşüm süreçlerini içerir. Gazlaştırma için genellikle odun ve tahıl atıkları gibi selüloz içerikli hammaddeler kullanılır. Daha yaş maddeler içinde prosesler geliştirilmiş olmasına rağmen doğrudan yanmada olduğu gibi genellikle hammaddenin kuru olması gerekir. Ancak sentez gazı verimi hammaddedeki nem miktarı ile arttığından oksijen gazlandırmada diğer termal proseslere göre daha nemli hammaddeler kullanılmalıdır [74,82].

Hava gazlaştırma işleminden elde edilen (800-1000°C) düşük enerjili gazlar genellikle ısı ve elektrik üretimi için kullanılır. Yüksek basınçlara gereksinim duyan (1000-1400°C) oksijen gazlandırma prosesi metanol üretimi için kullanılır. Bu proseste oksijen yerine hava kullanıldığında daha düşük ısıl değere sahip gaz ürün elde edilir, ancak bu ürün metanol ve sentez gazı üretimi için uygun değildir [80].

Gazlaştırma işlemi için birkaç faktör önemli rol oynar. Gazlaştırma ortamı, (buhar, hava, buhar+O₂, buhar+seyreltici gazı geri döngüleri, N₂, H₂, CO₂) kullanılan hammaddenin türü, yapısı, nemi, parçacık boyutu, gazlandırma prosesinin basınç ve sıcaklık değerleri, ısıtma hızı, katalizör kullanılıp kullanılmadığı, gazlandırma sonucunda oluşan ürün dağılımı ve verimi üzerinde etkili parametrelerdir [84].

En sık uygulanan önemli gazlaştırıcı tipleri sabit yatak gazlaştırıcılar, hareketli yatak gazlaştırıcılar, akışkan yataklı gazlaştırıcılar, zıt akımlı basınçlı gazlaştırıcılar ve siklonik gazlandırıcılarıdır [80].

4.4.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma yönteminde, biyokütlenin basınç, yüksek sıcaklık, sulu ortam ve katalizörün en uygun olduğu koşullarda %2-10 gaz, %40 sıvı ürün ve %5-10 katı ürüne dönüştürülebileceği literatürde belirtilmektedir.

Sıvılaştırmada ana ürün, 35-40 Mj/kg ısıtma değerli, düşük oksijen içeren ve kararlı bir yapıya sahip olan sıvıdır. Yan ürün olarak elde edilen gaz, hidrojen üretmek için veya düşük ısıtma değerli yakıt gazı olarak kullanılır.

Selülozik maddeler, selüloz ve nişasta gibi polisakkaritli maddelerin, odun talaşı, mısır ve pirinç saplarının konsantre alkali çözelti ortamında, oksalik ve gilikolik asit üretimleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bir çalışmada, Su/NaOH oranı 1,28 ve NaOH/Nişasta oranı 16 olan alkali çözelti ortamında 240°C çalışma sıcaklığında %46 gilikolik asit ve %24 oksalik asit verimleri elde edilmiştir [84].

Çam ve kayın odunu sıvılaştırılması üzerine yapılan bir çalışmada ise bunların haloselüloz, selüloz ve lignin bileşenleri, çam kabuğu, şeker kamışı küspesi lignin bileşenleri, katalitik hidrojen ortamında (paladyum katalizörü) direkt sıvılaştırılması incelenmiştir. Elde edilen sıvı ürünler karakterize edilerek, nötral, zayıf ve kuvvetli asidik fraksiyonlara ayrılmış, C/H oranları belirlenerek ısı değerleri hesaplanmıştır [84].

Kanalizasyon atıkları kuru temelde %80 organik madde içermektedir. Bu atıklardan termokimyasal sıvılaştırma yöntemi ile sıvı ürün elde edilebilmektedir. Sıvı ürün daha sonra buhar distilasyonu ile işleme tabi tutulmuş, asit-baz ekstraksiyon işlemiyle nötral, zayıf asidik, asidik fraksiyonlarına ayrılmıştır. Her fraksiyon gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) ile analiz edilerek maddeler tanımlanmıştır. Zayıf asidik fraksiyonun genelde fenolik bileşiklerden oluştuğu, bazik fraksiyonun ise genelde piridin, pirazin, aminler ve metil fenil asit amid içerdiği tespit edilmiştir. Nötral fraksiyonların ise alifatik bileşikler, oksijen içeren heterosiklik bileşiklerden meydana geldiği bulunmuştur.

Lignoselülozik atıkların sıvılaştırma yöntemiyle sıvı yakıt dönüşümü ile ilgili çalışma Appel ve arkadaşları (1975) tarafından yapılmıştır. Malton ve arkadaşlarının (1981) mekanizma ile ilgili çalışmalarında, biyokütlenin sulu ortamda ısı kimyasal işlemlerle sıvı yakıt dönüşümünde tepkime koşullarının etkisi araştırılmıştır.

Biyokütlenin direkt sıvılaştırılması yada piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün oksijen içeriğinin yüksek olduğu ve %19-30 arasında değiştiği, bir başka araştırmada saptanmıştır. Sıvı ürünlerde oksijen içeriğinin %10'dan fazla olması durumunda sıvı ürünün hidrojenlenmesi ile dizel yakıtına eşdeğer yakıtın elde edilebileceği gösterilmiştir [85].

Yapılan birçok çalışmada, sıvılaştırma ile elde edilen sıvı ürünlerde fenolik bileşiklerin bulunduğu belirlenmiştir. Katalitik hidrojen ortamında sıvılaştırma ile elde edilen sıvı üründe oksijenin bulunmadığı, küçük molekül ağırlıklı hidrokarbon türü sıvı yakıt üretilebileceği görülmüştür [86].

5. PİROLİZ

Piroliz sözcüğü Yunanca'da ortamda gaz (inert, indirgen veya yükseltgen gaz) olmaksın gerçekleştirilen ısıl bozundurma anlamına gelmektedir. Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, katı ve sıvı ürünlere ayrılması (bozundurulması) işlemidir. Piroliz işleminde, teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Isıl bozundurma işlemi genellikle katı yakıt açısından değerlendirildiğinde "karbonizasyon", sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise "piroliz" olarak adlandırılır [87-88].

Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkilemektedir. Sıvı ürün oluşumu 300°C dolayında başlamakta ve 550-600°C'ye kadar sürmektedir. Gaz ürün çıkışı ise 900-1000°C'ye kadar devam eder. Karbonizasyon işlemi kendi içinde düşük (600°C'ye kadar), orta (900°C'ye kadar) ve yüksek (900°C'den yüksek) sıcaklık karbonizasyonu olarak üç bölüme ayrılabilir.

a) Düşük sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 600°C'ye kadar olan işlemlerdir.

b) Orta sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 900°C'ye kadar olan işlemlerdir.

c) Yüksek sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 900°C'den yüksek olan işlemlerdir [88].

Oksijensiz ortamda ısıl bozunma ile gerçekleşen piroliz, gazlaştırma ile karşılaştırıldığında (800-1100°C) daha düşük sıcaklıklarda (500-800°C) gerçekleşir. Uygulanan piroliz teknolojilerine bağlı olarak piroliz ürünlerinin dağılımı değişmektedir. Hızlı veya flash pirolizde uygulanan sıcaklığa bağlı olarak gaz ve sıvı ürün verimi artarken, karbonizasyon olarak da bilinen yavaş pirolizde katı ürün (aktif karbon) verimi artar.

Pirolizin doğrudan yanma süreçlerine göre bazı üstünlükleri vardır ve bu nedenle kullanım alanı daha fazladır. Biyokütle ve atıkların yakıt olarak doğrudan kullanımında ortaya çıkan düşük enerji yoğunluğu ve yüksek depolama, taşıma maliyetleri gibi dezavantajlar, biyokütleyle piroliz işlemi uygulanarak, taşıma ve depolama maliyetleri daha düşük ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip, katı, sıvı ve gaz ürünlerin üretimi ile ortadan kaldırılabilir [73].

Piroliz işlemlerinde en çok kullanılan hammaddeler orman ve tarımsal ürün atıklarıdır. Bu ürünlerin kimyasal ve fiziksel yapıları oldukça farklıdır. Odunsu doku, lifli yapı özelliği göstermektedir. Lifler kompleks ve gözenekli yapıya sahip olan küçük hücrelerden oluşmaktadır. Hücre çeperi selüloz, yarı selüloz ve ligninden oluşmaktadır. Hücre duvarları ve delikleri içinde tanen, nişasta, reçine, yağlar ve boyalar gibi diğer kompleks maddeler bulunur. Selüloz bitkinin esas maddesidir. Örneğin kuru odunun ağırlıkça %40-50'sini selüloz oluşturur. Ayrıca, yarı selüloz gibi karbonhidrat ve nişastalar da birçok maddeler de bulunur. Fenolik maddeler odunun yapısının yaklaşık %20-30'unu oluşturmaktadır. Bu organik bileşiklerin yanında aynı zamanda odun, inorganik bileşikleri de (kül) içerir [89].

Pirolizde, kinetik çalışmalar önemli rol oynamakta, ısı ve kütle aktarımı teknolojileri kullanılarak, piroliz ürünlerinin dağılımında istenilen hedeflere uygun teknolojiler geliştirilmektedir. Günümüzde piroliz teknolojileri geleneksel piroliz teknolojileri ve ileri piroliz teknolojileri olarak iki ana grup altında toplanabilir. İleri piroliz teknolojilerinde hızlı, flash, hidropiroliz ve vakum piroliz gibi yeni teknikler yer almaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan biyokütle piroliz teknolojileri Çizelge 5.1'de verilmiştir [73].

Çizelge 5.1. Piroliz teknoloji değişkenleri

	<i>Alınma süresi</i>	<i>Isıtma hızı</i>	<i>Maksimum sıcaklık (°C)</i>	<i>Ana ürün</i>
Karbonizasyon	Saatlerce - günlerce	Çok düşük	400	Aktif kömür
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Bio- yakıt, aktif kömür ve gaz
Hızlı	0.5-5sn	Yüksek	650	Bio-yakıt
Flash				
<i>Sıvı</i>	<1 sn	Yüksek	<650	Bio-yakıt
<i>Gaz</i>	<1 sn	Yüksek	<650	Kimyasallar ve yakıt gazı
Ultra	<0.5 sn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar ve yakıt gazı
Vakum	2-30 sn	Orta	400	Bio-yakıt
Hidropiroliz	<10 sn	Yüksek	<500	Bio-yakıt ve kimyasallar

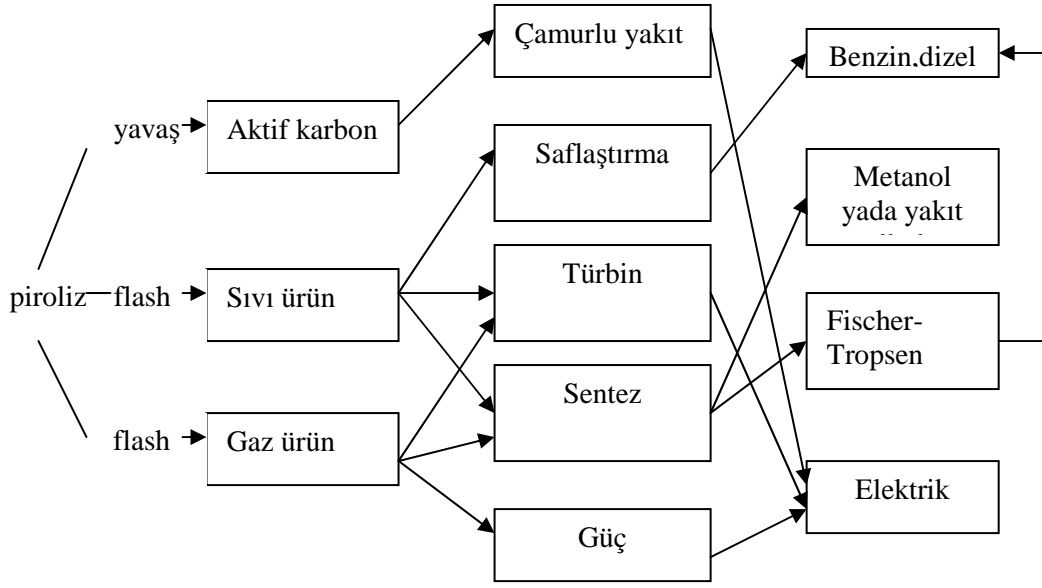
Son yıllarda piroliz yöntemi kullanılarak hem bio-oil hem de kimyasallar üretmek amacıyla pekçok proses araştırılmış ve geliştirilmiştir. Çalışmalarda reaktif ortama bağlı olarak ürünlerin yapısında değişiklikler olduğu ortaya çıkarılmıştır. Uygulanan başlıca teknolojiler ve kullanılan reaktörlerle ilgili örnekler Çizelge 5.2’de verilmiştir [73].

Çizelge 5.2. Piroliz teknolojilerine ait bazı örnekler

<i>Reaktör, Piroliz teknolojisi</i>	<i>Ana ürün</i>	<i>Organizasyon, Ülke</i>
Karıştırmalı yatak, klasik	Sıvı	Alten (KT+ Itallenergia), İtalya
Siklonik	Sıvı, gaz	Ensyn Engineering, Kanada
Sürüklenmeli akış	Sıvı	Georgia Inst. Tech., ABD
Yukarı akış, vakum	Sıvı, kimyasallar	Laval University, Kaanada
Çok kamaralı, ablativ	Sıvı, kimyasallar	Solar Energy Research Inst., ABD
Vortex, düşük sıcaklık	Sıvı , aktif karbon	Tübingen Univ., Batı Almanya
Akışkan yatak, hızlı	Sıvı	Waterloo Univ., Kanada
Düşey akış, klasik	Aktif karbon, sıvı	Bio-Alternetive SA, İsviçre
Sürüklenmeli akış, metanpirolizi	Gaz, kimyasallar	Brookhaven National Lab., ABD
Otoklav, hidrojenpirolizi	Gaz,	Toronto Unv., Kanada
Çift akışkan yatak, hızlı	hidrokarbonlar	TNEE, Fransa
Akışkan yatak	Gaz, sıvı	Univ.of Zaragoza, İspanya
	Gaz, sıvı	

5.1. Piroliz ürünleri

Piroliz işleminde iki tip ürün elde edilebilir. Elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilirdiği gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerinde yakıt ve kimyasal bileşiklerdir. Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler Şekil 5.1 ‘de verilmektedir [90].



Şekil 5.1. Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler.

5.1.1. Birincil Ürünler

Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz işlemi ile elde edilen birincil ürünler, katı, gaz veya sıvı olabilir.

Piroliz, aktif karbon olarak da adlandırılan katı ürün üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40'ı oranında ürün verimi sağlayabilir. Katı ürün, yavaş piroliz yolu ile günler yada saatler süren reaksiyonla elde edilmektedir. Torrifield odununda olduğu gibi ürün yüksek oranda uçucu içeriyorsa kısmi karbonizasyonda daha yüksek verim elde edilmektedir. Hızlı ve flash piroliz olarak da adlandırılan çok yüksek ısıtma hızlarında, bazı şartlarda sıfıra yaklaşan, çok düşük char verimi elde edilmektedir. Maksimum enerji geri kazanımı için tamamlayıcı bir yaklaşım geliştirmek gerekse de char verimi, char-su bulamaçlarında gerekli madde için optimize edilebilir [79].

Katı ürün (char) yakıt olarak kullanıldığı gibi metalürjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde de kullanılmaktadır. Çizelge 5.3'te charın kullanım alanları verilmiştir [71].

Çizelge 5.3. Char kullanım alanları

Yakıt	Metalürji	Kimya Endüstrisi
*Doğrudan yakıt	* Bakır	* Aktif karbon
Pişirme	* Pirinç	* Karbon siyahı
Isınma	* Dökme demir	* Karbondisülfür
Tütün sertleştirme	* Çelik	* Kalsiyum karbid
	* Nikel	* Silikon karbid
* Karışım yakıt	* Alüminyum	* Potasyum siyanür
Char-su karışımları	* Elektro-manganez	* Karbonmonoksit
Char-fuel oil karışımları	* Zırlı plaka	* İlaç
Char-bitkisel yağ kökenli yakıt karışımları	* Dökme plaka	* Hayvan yemi
* Briketleme ile yakıt		* Pastel boya
		* Isıl işlem
		* Gaz adsorpsiyonu
		* Su saflaştırma

Aktif karbon olarak değerlendirilecek charın yüzey alanı çok önemlidir. İstim veya çeşitli kimyasallar ile charın oksidasyonu sonucu, char yüzey alanı 1500 m²/g değerine kadar yükseltilebilmektedir [88].

Pirolizden elde edilen gaz ürün kompleks ısıl parçalanma proseslerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları (H₂, CO gibi) içerir. Bileşim olarak H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O ve organik bileşimlerin buharlarından oluşur. Elde edilen gaz ürün, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir [91].

Gaz ürün orta ısıl değerli yakıt gazı olup yüksek düzeyde organik maddelerin ve sıvı ürünlerin her ikisinde buharlarını içerir. Ürünün soğuması sıvı ürünlerin çökmesine ve yoğunlaşmaya sebep olacağından bundan kaçınılmalıdır. Soğumaya alternatif olarak gaz, sıcak olarak yakılabilir. Bu işlem sıvı ürünlerin yanmasındakinden fazla ısı verir ve parçalanmada daha etkilidir [73].

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün bu kompleks yapısı lignin

indirgenmesinden, yapıdaki bileşiklerin karşılıklı etkileşmelerinden ve fenolik bileşiklerin denetlenemeyen indirgenmesinden kaynaklanır [91].

Kaynaklarda verilen sıvı ürünlerin bazı özellikleri, uygulanan süreçler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.4'te verilmektedir [92].

Çizelge 5.4. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması-genel veriler

	Klasik Alten	Fast GİT	Flash Water
Sıcaklık, °C	500	480	510
Ürünler, külsüz kuru besleme temelinde			
% Ağırlıkça Gaz	68	---	10
% Ağırlıkça Sıvı (kuru)	21	51	66
% Ağırlıkça Su	26	29	10
% Ağırlıkça Char	21	20	14
Sıvı karakteristikleri			
% Ağırlıkça, Oksijen (ham ürün)	---	53	---
% Ağırlıkça, Oksijen (kuru ürün)	15	42	39
% Ağırlıkça, Su	14,6	17	18
Viskozite, cp, 40°C	300	220	40
Akma noktası, °C	27	-23	---
Yoğunluk, g/cm ³	1,195	1,26	1,19
pH	2	---	2,4
YID, MJ/kg, ham ürün	26,3	18,3	16,3
YID, Mi/kg, kuru ürün	---	22,1	---
<u>Elementel analiz, kuru ürün</u>			
% Ağırlıkça C	61,9	52,2	54,7
% Ağırlıkça H	6,0	6,3	6,4
% Ağırlıkça O	14,9	41,5	38,9
H/C molar oran	1,16	1,45	1,40
O/C molar oran	0,18	0,60	0,53
% Ağırlıkça char içeriği	9,2	---	---

Biyokütlenin pirolizinden çoğunlukla iki farklı türde sıvı ürün elde edilir. Bu ürünler, flash piroliz işleminden elde edilen biyoyakıt ve yavaş piroliz ya da geleneksel piroliz işleminden elde edilen sıvı üründür.

Flash piroliz işleminden elde edilen biyoyakıt, geleneksel piroliz süreçleri ile elde edilen ağır katran fraksiyonu ile kesinlikle karşılaştırılmamalıdır. Biyoyakıtın gerek görünüşü gerekse kimyasal davranımı çok farklıdır. Biyoyakıt oda sıcaklığında pompalanabilir ve püskürtülebilir özellikte ve katrandan daha düşük viskozitelidir. Biyoyakıtın içindeki su (~%20) yakıt ile karışır, yakıt sürekli tek faz halindedir. Polar yapıda olan biyoyakıt, alkol, aseton, keton gibi polar çözücülerde çözünür. %23-26 arasında olan pirolitik lignin biyoyakıtın ana bileşenidir [93].

Sıvı ürün bozunması, 100°C dolaylarında veya daha yüksek sıcaklıklarda, fiziksel özelliklerine (viskozite, faz ayırımı), polimerizasyona ve yapıda çok fazla oksijenli bileşikler bulunmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Ortamda hava bulunması da bozunmaya neden olur, ancak bozunma sıcaklık artışından daha yavaştır. Ayrıca asetik asit ve formik asit gibi organik asitlerin korozyonunu önlemek için, polipropilen ve paslanmaz çelik kaplar kullanılmalıdır [90].

Su içeriği, ürünler üzerinde birkaç etkiye sahiptir. Ürünlerin ısı değerlerinin ve viskozitesinin düşmesinde, pH'ında, fiziksel-kimyasal kararlılığında ve saflaştırma işlemlerinde etkili olabilmektedir. Ortamdaki suyu buharlaştırma veya 100°C dolayında normal distilasyon ile uzaklaştırmak oldukça zordur. Çünkü 100°C dolayında yapılan bu işlem sıvının fiziksel ve kimyasal yapısını bozacaktır [90].

Su fraksiyonu oldukça kirlidir ve bu atığın verimi biyokütlenin önceden kurutulmasıyla veya yakıp kül edilmesiyle azaltılabilir [91].

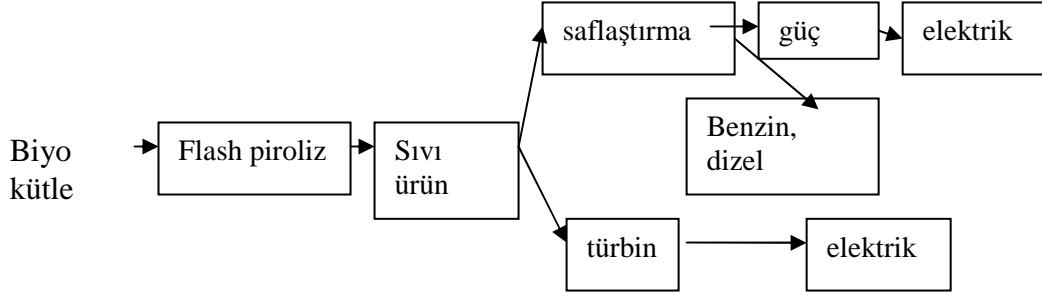
5.1.2. İkincil Ürünler

Birincil ürünlerden elde edilen ikincil ürünler, hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddelerdir [73].

Saflaştırma teknolojisi, daha düşük oksijen içerikli hidrokarbonlar üretmek için hidrojenle arıtma teknolojisi ve direkt olarak aromatik veya yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtları üretmek için zeolit teknolojisinden oluşmaktadır.

Hidrojenle arıtma teknolojisi petrol endüstrisinde çok sık olarak kullanılmaktadır. Bu süreç piroliz sıvılarına da kolayca adapte edilebilir. Buradan elde edilecek benzin düşük kalitede benzindir ve bu benzin daha değerli ürünlerle karıştırılarak kullanılabilir. Zeolite dayanan sentez alkol beslemeleri için geniş olarak uygulanmakta ve Yeni Zelanda'da bir ticari tesis işletilmektedir.

Biyokütle pirolizinden elde edilen ikincil sıvı ürünler, yakıt ve elektrik üretiminde kullanılabilir. Şekil 5.2’de ikincil sıvı üründen yakıt ve elektrik üretimi gösterilmiştir [73].



Şekil 5.2. Piroliz sıvılarından yakıt ve elektrik üretimi.

Şekilde, biyoyakıt ve türevlerinden sıvı yakıtların üretilmeleriyle onlardan yararlanma konusu açıklanmıştır. Gaz yakıtlar yan ürün olarak oluşurlar ve enerji üretmek amacıyla kullanılabilirler. Az miktarda oluşan katı üründen ise yeniden yakıt üretilebilir [90].

Avrupa’da karbonizasyon teknolojisi, metalürji ve mobilya endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca pirolizden elde edilen katı ürün olan aktif karbon da kirliliği önlemek amacıyla kullanılabilir [91].

5.1.3. Birincil ve İkincil Ürünlerin Karşılaştırılması

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ve ikincil ürünler arasında belirgin bazı farklılıklar vardır. Faz ayrımı birincil piroliz ürünleri ile ikincil piroliz ürünleri arasındaki en önemli farklılardan birisidir. Birincil sıvı ürünler faz ayrımı oluşmadan önce, ağırlıkça %50 veya daha fazla su absorplaya bilmektedirler. İkincil sıvı ürünler ise kullanılan yöntemle bağlı olarak ağırlıkça yaklaşık olarak %20 su absorplayabilirler. Yavaş piroliz işleminde suyun ayrılması mümkün iken, flash pirolizde suyun ayrılması çok zor olmaktadır. Bir diğer fark ise birincil ürünlerin viskozitesinin daha düşük olmasıdır [90].

5.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler

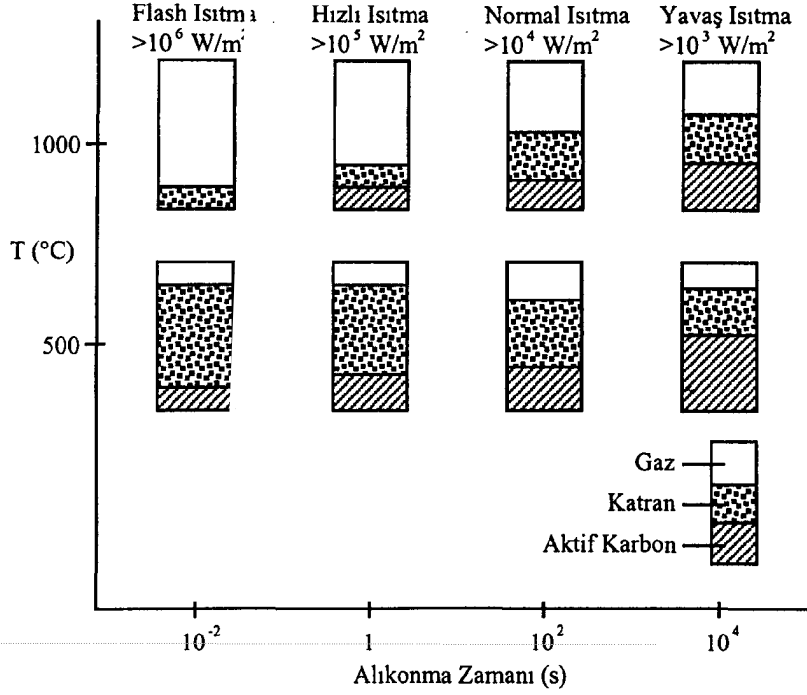
Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, katalizör, parçacık boyutu, ürünlerin tepkime koşulları ve basınçtır. Biyokütle genel olarak, herbiri farklı şekillerde, farklı mekanizma ve yöntemlerle piroliz olan ya da bozunan hemiselüloz, selüloz, lignin, yağ ve diğer organik maddelerin bir karışımıdır. Lignin, dar sıcaklık aralıklarının üzerinde kolaylıkla hızlı bir şekilde bozulan selüloz ve hemiselüloz ile kıyaslandığında daha geniş sıcaklık aralığının üzerinde bozunur. Bundan dolayı piroliz sırasında lignin ısıl kararlılık göstererek, daha fazla char ve sıvı üründe aromatik bileşik oluşmasını sağlar [80]. Bu bileşenlerin her birinin bozunmasının oranı ve hızı, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, katalizör ve basınç gibi piroliz reaktörünün proses parametrelerine bağlıdır. Genel olarak piroliz proseslerinin özellikleri Çizelge 5.5’de verilmiştir [73].

Çizelge 5.5. Piroliz proseslerinin özellikleri

		<i>Karbonizasyon</i>	<i>Yavaş</i>	<i>Flash</i>	
				Düşük sıc.	Yüksek sıc.
Değişkenler					
Sıcaklık, °C		300-500	400-600	450-600	700-900
Basınç, bar		1	0,1-1	1	1
Mak. Bes. mik. kuru/ton s		5	1	0,05	0,10
Ürünler					
(kuru temel üzerinden)					
Gaz	Verim, % ağırlık	En yük.15	En	En yük.30	En yük.80
	YID, MJ/Nm ³	3-6	yük.60	10-20	15-20
Sıvı	Verim, % ağırlık	En yük.25	En	En yük.70	En yük.20
	YID, MJ/Nm ³	20	yük.30	24	22
Katı	Verim, % ağırlık	En yük.40	En	En yük.15	En yük.15
	YID, MJ/Nm ³	30	yük.30	30	30
			30		

Isıtma hızı, alıkonma zamanı ve yüksek sıcaklığın bir fonksiyonu olarak katı, sıvı ve gaz ürünlerin dağılımı Şekil 5.3’te gösterilmektedir. Isıtma hızının artmasıyla

uçucu madde miktarı artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda katran bozunarak gaz ürün miktarını da arttırır. Artan basınçla uçucu maddelerin tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile katran miktarı artmaktadır [88].



Şekil 5.3. Alıkonma zamanı, yüksek sıcaklık ve ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak ürün dağılımı.

Araştırmalar biyokütlenin yalnızca bir bileşeni için sürdürülmesine rağmen, birçok uygulama ve büyük ölçekteki çalışmalar, biyokütlenin ayırma maliyetinin çok yüksek olduğu göz önüne alınarak, biyokütlenin tümü üzerinde gerçekleştirilmektedir. Pirolizde hammaddenin bileşimi, uçucu madde veriminin belirlenmesinde en önemli etkenlerden birisidir.

Piroliz sıcaklığı, uçucu madde miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Hammadde yavaş olarak ısıtıldığında uçucu ürünlerin hızlı çıkışı yaklaşık 350-400°C’de bir pik verir ve 500°C’nin üzerinde hızlı bir düşüşe geçer. Bu durum “aktif” termal dekompozisyon basamağı olarak adlandırılır. Pirolizin başlıca üç ana safhası vardır. İlk safhada, 100°C üzerinde ve 300°C’nin altında uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmadığı ve salınan gazın genellikle karbon oksitleri ve sudan oluştuğu basamaktır. Bozunmanın ikinci veya aktif basamağında, uçucu

maddenin $\frac{3}{4}$ 'ü oluşur, üçüncü kademede ise charın oluşumu ile birlikte, ikincil gazlaşmalar meydana gelir ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlar, özellikle hidrojen oluşur.

Pirolizin bütün kademelerinde, özellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen pirolizde, birincil uçucu ürünlerle, ikincil parçalanma ve koklaşma reaksiyonları sonucunda oluşan, ayrıca katı ürün ve su arasındaki gazlaşma reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin ayrılabilmesi önemlidir [38].

Biyokütle ve atıklarda genellikle piroliz 300-375°C'de başlar ve kullanılabilir katı ürün (ağırlıkça yaklaşık %75 C içeren) 350°C'den daha yüksek sıcaklıklarda hammaddenin piroliziyle elde edilir. Ancak artan piroliz sıcaklığıyla karbon verimi artmasına rağmen katı ürün verimi azalır. Piroliz sıcaklığı, piroliz sonucunda elde edilecek ürüne göre değişim gösterir. Sıvı ürün eldesi amaçlanan bir sistemde piroliz sıcaklığı biyokütle için genellikle kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişmek üzere 400-600°C arasında seçilir. 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda ana ürün olarak gaz ve katı oluşurken, 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı en yüksek değere ulaşır. Sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminde artış gözlenir ve 650°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ana ürün (H_2 , CO ve CH_4 gibi gazların elde edildiği) gazdır.

Piroliz sıcaklığı ile sıvı, gaz ve katı miktarları değişmekle birlikte aynı zamanda bunların kimyasal bileşimleri de piroliz sıcaklığı ile farklılık göstermektedir.

Yüksek piroliz sıcaklıklarında piroliz buharlarının ikincil parçalanmasına bağlı olarak gaz ürün veriminde artış olur. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda katı ürünün ikincil bozunması ile yoğunlaşmayan gaz ürünler oluşur. Böylece gaz ürün verimi yüksek piroliz sıcaklıklarında artar. Artan piroliz sıcaklığı ile CO ve CO_2 verimi yanında bütün hidrokarbon gazlarının verimi genellikle artar.

Isıtma hızı, biyokütle pirolizinde piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal yapısını etkileyen en önemli parametrelerden biri durumundadır. Parçacık boyutu küçük olan (çok ince öğütülmüş) partiküller hızlı ısıtıldıklarında daha yüksek uçucu madde verimi elde edilir. Biyokütle pirolizinde uygulanan ısıtma hızına ve alıkonma süresine bağlı olarak düşük ısıtma hızlarında yavaş piroliz ve yüksek ısıtma hızlarında ise hızlı, ani ve ultra piroliz uygulanabilir. Yavaş pirolizde, reaktörde

kalma süresi de oldukça uzun olup genelde katı ürün elde edilmesinde kullanılmaktadır. Hızlı piroliz de ise ısıtma hızının artması ile uçucu madde miktarı artmakta, piroliz sıcaklığına göre gaz ve sıvı ürünler maksimum şekilde elde edilebilmektedir.

Yavaş pirolizde, 600°C'den daha düşük piroliz sıcaklıklarında ve uygun ısıtma hızlarında yaklaşık olarak eşit miktarda gaz, sıvı ve katı ürün elde edilebilir. Yavaş piroliz süreçlerinde elde edilen tar (sıvı ürün), ağırlıkça yaklaşık %20'ye kadar sulu ve gaz yağından ağır petrole kadar değişen viskozitede koyu siyah katranımsı bir sıvıdır [94].

Yüksek ısıtma hızlarında (yaklaşık 1000°C/s'ye kadar) hızlı ya da ani piroliz uygulamalarında, piroliz sıcaklığının 600-650°C'dan daha düşük sıcaklıklarda, piroliz ortamında oluşan buharların hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılarak soğutulması ile yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin parçalanarak gaz ürünlere dönüşmesi önlenir ve piroliz ara ürünlerinin oluşması sağlanarak katı ürün oluşumu minimize edilerek, sıvı ürün verimi artırılır. Daha yüksek piroliz sıcaklıklarında ise gaz ürün verimi giderek artar [95].

Hızlı piroliz sürecinden elde edilen piroliz sıvısı (bio-oil) ise %15-20'ye kadar su içeren organik maddelerin (yaklaşık %80-85) karışımı olan, düşük viskoziteli, koyu kahverengi renkli akıcı bir sıvıdır, ancak genellikle çok nemli bir besleme kullanılmadıkça faz ayrımı olmaz. Bio-oil verimi, hızlı pirolizde kuru besleme üzerinden toplamda %80'e kadar ulaşabilir [94].

Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaştığı gözlenmektedir. Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde, işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağlantı vardır. Sıcaklık arttıkça, yapıdaki oksijen içeriği ve C/H oranı azalmaktadır.

Sıcaklığın yüksek olması ve reaktörde kalış süresinin uzun olması gaz verimini artırır. Sıvı ürün veriminin artması için ise daha düşük sıcaklık ve alıkonma süreleri gereklidir [73]. Herhangi bir organik madde için yavaş veya hızlı piroliz, maddeyi piroliz sıcaklığına ısıtmak için gerekli olan zaman, piroliz reaksiyon süresinden daha büyük veya daha küçük olabilir. Eğer maddeyi son sıcaklığa ısıtmak için gerekli süre (T_H) piroliz reaksiyon süresinden (T_R) çok fazla ise bu yavaş ($T_H \gg T_R$) piroliz olarak, eğer piroliz reaksiyon süresi maddeyi son

sıcaklığa ısıtmak için gerekli süreden çok büyük ise ani ($T_R \gg T_H$) piroliz olarak adlandırılır.

Yavaş pirolizde reaksiyonlar genellikle yerel dengede meydana gelir. Pirolizde uygulanan sıcaklık artışı, oluşan reaksiyonların sürekli denge durumunda yürümesini sağlayacak kadar yavaştır. Bu durumda ürün dağılımı ve verimi sıcaklık değişimine bağlıdır. Birincil ve ikincil reaksiyonların oluşumunu etkiledikleri için reaktörde kalan ürünlerde önemlidir. Hızlı pirolizde ise, ısıtma süreci sırasındaki piroliz reaksiyonları ihmal edilebilir ve madde bu süre sırasında karalı olarak varsayılabilir. Piroliz reaksiyonlarının son piroliz sıcaklığında izotermal olarak gerçekleştiği ve piroliz sıcaklığına ulaşana kadar herhangi bir etkinin söz konusu olmadığı düşünülür. Uçucuların kalış süresi sıvı ve gaz ürünün verimini etkileyen önemli bir parametredir [38].

Yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen flash (ani) pirolizde, biyokütlenin genellikle ön hazırlama işleminde, kurutmaya tabii tutularak nem içeriğinin %10'dan daha aza indirilmesi istenir. Böylece elde edilen sıvı ürünün su içeriğinin düşürülmesi sağlanabilir [96].

Parçacık boyutu ile piroliz verimi arasında ilişki vardır. Piroliz işlemlerinde parçacık boyutunun büyümesi ile uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu artmaktadır. Başka bir ifade ile, kütle iletimi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu durumda, uçucular yüzeyle daha uzun süre temas etmekte ve ikincil tepkimelerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu tepkimelerin başlıcaları, uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma tepkimelerine girip geri polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir. Bu nedenle, pirolizde hammaddenin parçacık boyutunun, kütle iletim ve ısı iletim sınırlarmalarına neden olmayacak boyutta seçilmesi önem kazanmaktadır [96, 97].

Piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği ortam, pirolizde ürün dağılımını ve yapısını etkileyen bir diğer unsurdur. Piroliz, kendi piroliz ortamında, sürükleyici inert (azot, helyum, vb.) gaz ortamında, hidrojen ya da su buharı gibi ortamlarda gerçekleştirilebilir.

Sürükleyici gaz ile reaksiyonda oluşan birincil gaz ürünler hızla sıcak ortamdan uzaklaştırılarak ikincil tepkimelerin oluşması engellenebilir. Böylece inert sürükleyici gaz ortamında sıvı ürün verimi arttırılabilir.

Su buharı ortamında gerçekleştirilen pirolizde ürün dağılımı statik ortama göre farklılıklar gösterir ve sıvı ürün verim artışı belirgin bir şekilde gözlenebilir. Su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün büyük bölümü suda çözünen bileşiklerden oluşur. Sıvı ürün verimi statik ortamda elde edilen verime göre daha yüksek, gaz ürün verimi ise daha düşüktür. Düşük katı ürün verimi ve yüksek sıvı ürün verimi, su buharının katı yüzeye nüfuz etmesi ve moleküllerin katı yüzeyden ayrılmasını ve uçucu ürünlerin bu ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılması ile gerçekleşir. Su buharı yalnızca molekülleri ortamdan uzaklaştırmakla kalmaz ayrıca piroliz ürünleri ile reaksiyona girer ve termal bozunma sırasında oluşan radikalleri karalı hale getirerek uçucuların verimini arttırır [98].

Hidrojen atmosferinde yapılan hidrojen-pirolizi ile piroliz ortamında uçucu madde miktarı artar, bununla birlikte, düşük molar kütleli hidrokarbonların oranı artar. Termal bozunmada ortama katılan hidrojen, birincil uçucularla ve bozunan organik madde ile artakalan katıdan (char) daha hızlı reaksiyona girer. Hidrojen pirolizinde ortamdaki serbest radikal parçacıklarının hidrojenasyonu ile yeniden polimerize olmaları ve katı (char) ürün şekline dönüşmeleri yeteri kadar kararlı hale gelerek engellenebilir [38].

Basınç, uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile katran miktarı artmaktadır. Bununla beraber yüksek basınç kriting reaksiyonlarını arttırır ve böylece hafif hidrokarbon gazlarının artmasına neden olur. Düşük basınçlarda ise katran ve hafif yağların verimleri daha fazladır [98].

Normal piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünler, yüksek oksijen içeriğinden dolayı oldukça kararsız, viskoz ve koroziftirler. Pirolizden elde edilen ürünün, piroliz sırasında ve sonrasında iyileştirilmesi uygun katalizör kullanımıyla gerçekleşebilir. Kullanılan katalizörler asidik ve bazik karakterli olarak seçilebilir.

Son yıllarda biyokütlenin katalitik pirolizi üzerine yapılan çalışmalarda çeşitli zeolit kökenli katalizörler kullanılmaktadır. Güçlü asit-şekil seçicili HZSM-5 katalizörü kullanıldığı zaman oldukça aromatik hidrokarbon ürün sağlanırken H-Y

zeolitleri ve silika-alümina kullanıldığı zaman ise daha çok alifatik hidrokarbonlar elde edilir. Biyokütle piroliz sıvılarındaki oksijenli bileşenlerdeki oksijen özellikle CO, CO₂, ve H₂O'ya dönüştürülür ve ağır fraksiyonlu karbon ürünleri azaltılabilir [99]. Zeolitler kadar iyi olan H-mordenit özellikle CO, CO₂, H₂O ve benzen, naftalin ve diğer türevleri gibi aromatik hidrokarbonları oluşturur. Buna rağmen HZSM-5, H-mordenite göre daha fazla oksijenli bileşikler üretir [100]. Seçici katalizörler ortamdaki oksijeni uzaklaştırmakla birlikte, aynı zamanda yüksek kaynama noktalı bileşenleri azaltır. Literatürde, Ni katalizörleri sıvı ürün eldesinde en ümit verici katalizörlerden biri olarak görünmektedir. Bu katalizörler biyokütlenin termokimyasal proseslerinden sağlanan gazların iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [101]. Piroliz katranlarını hidrokarbonlara dönüştürmek için en yaygın kullanıldıkları bilinen katalizörler; NiMo/Al₂O₃ yada CoMo/Al₂O₃, HZSM-5 gibi zeolitler ve aktive edilmiş alüminadır [102].

5.3. Sıvı Ürünün Analizi ve Diğer Yakıt Kaynaklarıyla Karşılaştırılması

Biyokütleden özütlenen ve biyolojik ham petrol olarak adlandırılan özüt ve piroliz sıvı ürününün, yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, öncelikle bunların H/C oranlarının ticari yakıtlarla karşılaştırılması gerekmektedir. Farklı yakıt kaynaklarının elementel analizleri sonucu elde edilen H/C oranları ve molar gösterimleri Çizelge 5.6'da verilmiştir [38].

Çizelge 5.6. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları

Yakıt kaynağı	H/C oranı	Molar gösterimi
Kömür	0,8	CH _{0,8}
Ham Petrol	1,3	CH _{1,33}
Benzin	2,0	CH _{2,0}
Metan	4,0	CH _{4,0}
Biyokütle	1,5-2,0	CH _{1,5} - CH _{2,0}

Katı yakıtlarda, H/C oranı arttıkça, yakıt sıvı yakıt özelliğine yaklaşmaktadır. Karbon içeren maddelerin dönüşümü ile gaz ve sıvı yapay yakıtlar elde edilebilmektedir. Bu maddeler içinde en uygun olanları ise kömür ve bitümlü şistlerdir. Bu hammaddelerin bileşimi, uçucu madde ve H/C oranı veriminin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Daha yüksek H/C oranına sahip bir yakıt

üretmek için yapılar dönüşümde, ham fosil yakıt; direk, indirekt ve piroliz yoluyla hidrojenlendirilebilir. Direk hidrojenlemede, hammadde buharla reaksiyona sokulmaktadır. H/C oranı arttıkça sıvı ürün verimi artmaktadır [38].

Elde edilen biyolojik ham petrolün ve piroliz katranının ısı değerleri, bilinen yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısı değerleri ile karşılaştırılabilir.

Piroliz sonucu elde edilen ürün yapısının bilinmesi, seçilecek rafinasyon yöntem ve koşulları, son ürün seçimi ve proses ekonomisi konularında yararlı olacaktır. Ayrıca katı ve sıvı ürün yapıları hakkındaki bilgileri kullanarak proses tasarımında özgün ürün seçiciliğine gitmek, çok güç bir işlem olmasına karşın, araştırmacıların amaçları arasında yer almaktadır .

Piroliz örneği içerisinde bulunan organik yapı hakkında doğrudan bilgi elde edebilme olanakları sınırlıdır. Son yıllarda katı hal nükleer magnetik rezonans spektroskopisindeki (NMR) gelişmelerle bu konuda bazı ilerlemeler kaydedilmiştir. Sıvı ürün analizleri açısından molekül ağırlığıyla (MA) orantılı olarak ürün analizinde tanım ve ölçüm güçlükleri söz konusudur. Örnek olarak molekül ağırlığı 400'den daha küçük olan sıvıların kapiler kolon kromatografisi ve kütle spektroskopisi ile analizleri yapılabilir. Molekül ağırlığı 400-450'yi aştığında yaklaşım doğrudan ölçmek yerine, molekül karakterizasyon olarak gelişmektedir. Yapı içerisindeki aromatik, naftenik ve parafinik karbon oranları kullanılarak ortalama yapı konusunda fikir edinilebilir [103].

Bu amaçla alifatik ve aromatik grupların analizi ^1H (proton) ve ^{13}C NMR yardımıyla gerçekleştirilebilir. NMR sonuçlarının yanısıra, piroliz ürünlerinin belirlenmesinde, elementel analiz, IR ve molekül ağırlıklı dağılımları (sayı ve ağırlık bazında) kullanılmaktadır .

Değişik proseslerle piroliz sonucu binlerce organik bileşik elde etmek mümkündür. Bu bileşiklerin yapılarının analiz edilebilmesi için çözünürlük ve polarite gibi değişik bazlarda sınıflandırılarak analiz edilmeleri, ayrıntıya inebilmek açısından gerekli olabilmektedir [103].

Ekinci ve çalışma arkadaşları (1988), hızlı bir karakterizasyon yöntemi önermişlerdir. Verilen bu fraksiyonlama yöntemiyle elde edilen fraksiyonların analizi, ürünün molekül ağırlık dağılımına bağlı olarak değişik analizleri gerektirmektedir [103].

Biyokütle piroliz katranına ayrimsal damıtma ile yapılacak ayırmada, elde edilecek fraksiyonlarının benzin, gazyağı, dizel ve fuel-oil yakıtlarının kaynama eğrileri ile karşılaştırılarak, elde edilen biyolojik ham petrolün, yakıt ve kimyasal hammadde olarak değerlendirilebilirliği incelenebilir.

5.4. Biyokütle Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Bu bölümde farklı örnekler üzerinde çalışan araştırmacıların biyokütle pirolizine değişik açılardan yaklaşarak gerçekleştirdikleri çalışmalar kısaca verilmektedir.

Prasad ve Bakhshi [104], tarafından yapılan bir çalışmada kanola yağının yakıtlara ve kimyasal hammaddelere katalitik dönüşümü incelenmiş, bu amaçla HZSM-5 katalizörü kullanılarak bunun proses koşullarına etkisi incelenmiştir. Kanola yağı, sabit yataklı mikro-reaktörde HZSM-5 katalizörü üzerinden geçirilmiş reaksiyon sıcaklığının ve dönüşüm hızının etkisi araştırılmıştır. Sonuçta kanola yağının ağırlıkça %60-95'inin benzinin kaynama aralığındaki hidrokarbonlara, daha hafif gazlara ve suya dönüştüğü görülmüştür. Bu fraksiyonlar aromatik hidrokarbonların ağırlıkça %60-70'ini oluşturmaktadır. Gazların büyük bir kısmı ise C₃ ve C₄ parafinlerden oluşmaktadır.

Aynı araştırmacılar tarafından bu çalışmanın devamı olarak yapılan bir başka çalışmada kanola yağı ile birlikte, buhar çeşitli proses şartlarında HZSM-5 katalizörü eşliğinde 15,5 mm iç çaplı sabit yataklı bir reaktöre sürekli beslenmiştir. Oluşan sıvı hidrokarbon ürünler %60-70 aromatikleri içermektedir. Beslemedeki buhar/kanola yağı oranı arttıkça C₂ –C₅ olefin seçiciliği de artmıştır. Ayrıca buharla birlikte besleme yapıldığında katalizör ömrü iki katına çıkmıştır. Bunun yanında buhar kullanıldığında, olefinik yapının oluşumu ve aromatikleşme reaksiyon hızları da etkilenmektedir [105].

Furirer ve Bakhshi [106] tarafından yapılan çalışmada, keten, ayçiçek, soya, hardar ve kolza yağının direkt katalitik dönüşümü ile kimyasallara ve benzin kaynama aralığındaki hidrokarbonlara dönüşümü incelenmiştir. Çalışmalarda HZSM-5 katalizörlü sabit yataklı mikro reaktör kullanılmış, 370°C sıcaklık, 7 ml/st yağ besleme akım hızı ve 1 atmosfer basınç deneysel koşullar olarak bulunmuştur. Sonuçta dönüşüm %73-89, sıvı ürün verimi %64-79, gaz ürün verimi ise %8-10

olarak bulunmuştur. Gaz ürün genelde C₃-C₄ parafinleri içermektedir. Benzin kaynama aralığındaki sıvı hidrokarbon ürünün ise %57-80'ini C₆-C₉ aralığındaki aromatik hidrokarbonların oluşturduğu görülmüştür.

Yapılan bir başka çalışmada ise Türk kökenli dört farklı bitkisel yağın, alternatif dizel yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla ayçiçek, mısır, soya fasulyesi ve zeytinyağı 2D sınıfı dizel yakıtla 20/80 (V/V) oranıyla karıştırılmıştır. Bitkisel yağlar, dizel yakıt ve yakıt alaşımları standart test metotlarına göre karakterize edilmiştir. Kısa süreli kullanım için yakıt alaşımlarının genelde dizel yakıtla benzer özellikler gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca yakıt alaşımları dizel yakıttan çok daha az eksoz emisyonu göstermektedir. Bitkisel yağlar alternatif yakıt olarak birçok olumlu özelliğe (emisyon, yenilenebilir olması vs.) sahip olmalarına rağmen, yüksek viskozite ve düşük uçuculuk nedeniyle dizel motorlarda doğrudan kullanılmaları ciddi problemlere sebep olabilir. Fakat özellikle viskozitenin azaltılmasıyla makine işleme problemlerini oldukça azaltmak mümkündür. Bunun için seyreltme, mikroemülsifikasyon, piroliz ve esterleştirme olmak üzere dört farklı teknik kullanılabilir [107].

Bir başka çalışmada ise bir bitkisel yağ olan kolza yağının dizel yakıtla farklı oranlardaki karışımının dizel motorlar üzerindeki performansı incelenmiştir. Bir önceki çalışmada belirtildiği gibi saf bitkisel yağların dizel motorlarda direkt kullanımı uzun zaman periyotlarında ciddi problemler oluşturmaktadır. Kısa dönem motor testleri ise bitkisel yağların yakıt olarak kullanımında iyi bir potansiyel göstermiştir. Uzun zaman periyotlarındaki testler enjeksiyon oluşturma, yapışkan hal alma ve yağlama yağlarının kalınlaşması gibi ciddi problemler oluşturmaktadır. Bu problemler bitkisel yağların yüksek viskozite ve yeterince uçuculuğa sahip olmamalarıyla ilgilidir. Yakıt karışımları oluşturmak viskoziteyi düşürmek için uygun bir yoldur. Bu çalışmada kolza yağı ve dizel yakıtın 25/75; 50/50 ve 75/25 oranlarında karışımları hazırlanarak motor test sonuçları araştırılmıştır. En iyi sonuç 75/25 dizel yakıt/kolza yağı oranında elde edilmiştir. Bu karışımın ısı değeri 43,36 MJ ve viskozitesi 0,087 poise olarak elde edilmiştir [108].

Diğer bir çalışmada Amerika Birleşik Devletleri Montana Üniversitesi "Lubrecht Deneysel Çalışma Orman"ında yetiştirilen çam ağacının (Ponderosa Pine, 49 yaşında yaşlı ağaç) iç ve dış kabuklarının pirolizi incelenmiştir. Kabuklar 1

mm'den daha küçük tane boyutu olacak şekilde öğütülmüş ve çalışmada doğrudan ve kimyasal ön işlem görerek (kuvvetli asit ile yıkama, orta derişimdeki asit ile yıkama, EDTA ile yıkama ve su ile yıkama), 1,5 mm-Hg basınçta, azot atmosferinde, 350°C'de vakum pirolizi yapılmıştır. Çalışmada ayrıntılı olarak kromatografik analizlerle belirtilen sıvı ürün bileşimleri verilerek, gördükleri kimyasal ön işlemlere göre karşılaştırmaları yapılmıştır [109].

Bilbao ve çalışma arkadaşları tarafından biyokütlenin katalitik pirolizi düşük sıcaklıklarda (650 ve 700°C) Ni/Al katalizörü biyokütlenin termokimyasal bozunmasının gerçekleştirildiği reaktörün içine konularak hazırlanan Waterloo Hızlı Piroliz Prosesinde gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının (750-850°C) ve katalizörün aktivasyon şartlarının (Hidrojen akış hızı) etkisi analiz edilmiştir ve kalsinasyon sıcaklığının katalizörün performans ve özelliklerinde belirgin şekilde etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [110].

Son yıllarda yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilen piroliz sıvının verimini arttırabilmek için birçok flash piroliz prosesi geliştirilmiştir. Örneğin Diebold tarafından Ablative reaktör tekniği ile çalışan Vorteks reaktörü geliştirilmiş, Scott ve Piskorz tarafından sıvı ürün verimini arttıran Waterloo flash piroliz reaktörü tasarlamışlardır. Yapılan bu çalışmada sıvı ürün verimi arttırmak için besleme olarak oldukça küçük partikül (<1 mm) boyutlarında çalışmışlar ve sıcak akışkan yatakta kum da kullanarak yüksek ısı transfer hızlarını sağlamışlardır. ABD'de Georgia Tech'de yapılan çalışmada ise sıcak gazlar tarafından biyokütle partiküllerine çok hızlı ısıtma sağlayan sürüklenmeli akış piroliz reaktörü kullanılmıştır. Roy ve arkadaşları tarafında yapılan başka bir çalışmada ise flash piroliz tekniği kullanılarak vakum pirolizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm bu çalışmalarda sıvı ürün verimi ağırlıkça %50 (Diebold 2 tane) ve %70 (Scott, 2 tane) arasında değişmektedir [111].

Yapılan bir diğer çalışmada odun ve tarımsal atıklar gibi biyokütle materyallerinin serbest düşmeli reaktörde hızlı pirolizi gerçekleştirilmiş ve ısıtma hızı, sıcaklık, partikül büyüklüğü ve temas süresinin ürün dağılımdaki etkisi araştırılmış, gaz kompozisyonu ve katı ürün reaktifliği belirlenmiştir. Biyokütle pirolizinden elde edilen katı ürünün reaktifliğinin proses koşullarına bağlı olduğu ve

yüksek ısıtma hızı, küçük partikül büyüklüğü ve yüksek sıcaklıklarda kısa temas süreleri ile belirgin bir artış gösterdiği belirlenmiştir [112].

Buonanno ve arkadaşları tarafından katı yakıtların hızlı pirolizini ısı ve kütle transfer sınırlamalarını araştırmak için yeni bir deneysel sistem geliştirmişlerdir. Bu sistem katı maddelerin ince bir tabakasının bozunabileceği elektrik ile ısıtılan bir fırın, iki farklı sıcaklık programında çalışan PID sıcaklık kontrol ünitesinden oluşmuştur. Selüloz pirolizi 523-629 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir ve TGA sistemini kullanılmıştır [113].

Yapılan bir çalışmada, biyokütleden flash piroliz ile elde edilen piroliz sıvısının etkili dönüşüm yöntemleri kullanılarak taşıt yakıtlarına dönüştürülmesi amaçlanmıştır. İlk olarak elde edilen sıvı ürün termal ve katalitik olarak hidrojenle işleme tabii tutulmuştur. Piroliz sıvısının termal hidrojenasyonu VEBA Combi K cracking sistemi modifiye edilerek düşük maliyette gerçekleştirilmiştir [114].

Delmon ve Maggi tarafından yapılan çalışmada, beş farklı biyokütle hammaddesi ile karbonizasyon prosesinde elde edilen sıvı ürünler ile flash pirolizden elde edilen bir sıvı ürünün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sıvı ürünün yoğunluk, viskozite, elementel bileşimi, katı ürün ve su içeriği, çözünürlük ve ısı değer gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri belirlenmiş, daha sonra sıvı-sıvı fraksiyonlama ile kimyasal karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fraksiyonların GC/MS analizi ve FTIR analizleri yapılmıştır [115].

Atmosferik basınçta ve akışkanlaşmış kum yatakta uygulanan Waterloo Hızlı Piroliz sistemi, İtalyan şeker kamışı ve şeker kamışı küspesinden elde edilen pirolitik sıvı ürünün verimini arttırmak için kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 400 ile 560°C, temas süresi ise 222 ile 703 ms arasında değişmektedir. Maksimum sıvı ürün verimi uçucuların temas süresinin 500 ms' yede tutulduğu durumda, 510°C piroliz sıcaklığında ağırlıkça %69.4 (kuru temelde) olarak elde edilmiştir [116].

Gallo ve arkadaşları İtalya'da kurulmuş olan ENEL'deki hızlı piroliz tesisinde odunun pirolizinden elde edilen sıvının iyileştirilmesinde HZSM-5 zeolitinin davranışları araştırılmıştır. Çalışmada en yüksek sıvı ürün verimi 450°C'de HZSM-5/50 katalizörü kullanıldığında elde edilmiş ve sıvının oldukça oksijeni giderilmiş aromatik bileşiklerden oluştuğu belirlenmiştir [117]. Karabelas ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 300 ile 600°C piroliz sıcaklık aralığında zeytin

atıklarının atmosferik basınçta helyum ortamında pirolizini çalışmışlardır. Çalışmada elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün verimleri 200°C/sn ısıtma hızında piroliz sıcaklığına bağlı olarak belirlenmiştir. Çalışmada piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürünün veriminin azaldığı, sıvı ve gaz ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimi yaklaşık 450-550°C piroliz sıcaklığında ağırlıkça yaklaşık %30 olarak elde edilmiştir. Gaz üründe ana ürünler karbon monoksit ve karbondioksit olarak belirlenmiştir. Çalışmada toplam kayıplar ve gazlar için kinetik modelleme yapılmıştır [118].

Geçtiğimiz son on yıl içerisinde özellikle biyokütle ve lignoselülozik atık maddelerin kullanıldığı hızlı piroliz proseslerini geliştirmek için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Yüksek verimde organik sıvı ürünler (50-70) genellikle atmosferik basınçta ve kısa temas sürelerinde gerçekleştirilen piroliz ile elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler içerdikleri yüksek konsantrasyondaki faydalı organik kimyasallardan dolayı alternatif yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilirler. Yapılan çalışmada hızlı piroliz proseslerinin özellikleri incelenmiş ve avantaj ve problemleri özellikle akışkan yatak sistemde tartışılmıştır [119].

Kandiyoti ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada biyokütlenin (*eucalyptus globus*) yüksek basınçta hidrojen pirolizi gerçekleştirilmiş ve ilk kademedan elde edilen piroliz sıvısının ikinci kademedan katalitik hidrokrakingi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının, basıncın ve katalizör temas süresinin sıvı ürüne olan etkisi H-ZSM5 zeolit katalizörü kullanılarak araştırılmıştır. Katalitik hidrokraking ile edilen sıvı ürünün özellikleri belirlenmiş ve katalitik hidrokraking'in etkisini belirlemek amacı ile ikinci kademedan elde edilen ürün birinci kademe hidrojen pirolizden elde edilen ürünle kıyaslanmıştır [120].

Kandiyotti ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada okaliptus odun atıklarının tek basamaklı piroliz/hidropiroliz gerçekleştirilmiş ve elde edilen sıvı ürün verimi ve karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Hidrojen ortamında gerçekleşen pirolizde helyum ortamına kıyasla daha az indirgenme reaksiyonları belirlenmiştir [121].

Baker ve Elliott biyokütle piroliz sıvılarının 250-450°C, 13.6 MPa hidrojen ortamında pilot ölçek sabit yatak reaktörde hidrojenle işleme tabii tutulması sırasında kok oluşumunun reaktör bloklarında tıkanmaya yol açtığını ve bunun

CoMo/Al₂O₃ veya NiMo/Al₂O₃ bulunduğu ortamda düşük sıcaklıklarda öncelikli hidrojenasyonla en aza indirilebileceğini araştırmışlardır. İki aşamalı işlemin hidrojen tüketimini ve son ürünlerdeki oksijen içeriği %17'den %2-3 değerlerine azalttığı fakat büyük miktarlarda CO₂ üretimine neden olduğunu ortaya koymuşlardır [122].

Adjaye ve çalışma arkadaşları sürekli akışlı, sabit yatak mikro reaktörde 250-520°C piroliz sıcaklığında, atmosferik basınçta argon ortamında kavak ağacı odunlarının sıvılaştırılması ile elde edilen bio-yakıtın katalitik iyileştirmesini çalışmışlardır [123].

Farklı tuzlarla (Na₂O₃, K₂CO₃, NaCl, KCl) işlem görmüş ve görmemiş dört farklı odun türü ve saf selülozun pirolizi, iki farklı geometrilerdeki sistemde ve ikincil reaksiyon uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan piroliz çalışmaları sonucunda ürün dağılımının yalnızca sıcaklıkla değil, aynı zamanda sistem geometrisi, partikül büyüklüğü ve ortam sıcaklığına da bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Tuzla işleme tabii tutulmuş katı hammaddenin daha düşük bozunma sıcaklığı olduğu reaksiyon hızı ve katı ürün verimini arttırdığı görülmüştür [124].

Çam kabuklarının mikro ve laboratuvar ölçekte çinko oksit katalizörü ile piroliz buharlarına dönüşümü araştırılmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği koşulları belirleme amacı ile üç farklı çinko oksit sabit yatak katalitik dönüştürücü olarak kullanılan gaz kromatografinin enjeksiyon bloğunda analiz edilmiştir. Piroliz sıvılarının katalitik işlemleri katalizör sıcaklığının 400°C olduğu atmosferik akışkan yatak piroliz reaktöründe (1kg/saat) akım hızında elde edilmiştir [125].

İkincil reaksiyonların etkisini ortadan kaldırma amacı ile wire-mesh ve sabit yatak reaktörde ürün verim ve yapısını incelemek amacı ile piroliz ve hidropiroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. İki reaktörden elde edilen sonuçlar kıyaslanmış ve hangi sistemin geliştirmek için daha uygun bir model olduğu araştırılmıştır. Deneyler 600°C piroliz sıcaklığı ve 70 bar'a kadar olan basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bio-sıvıların yapısı size exclusion kromatografi ve FTIR ile belirlenmiştir. Her iki reaktörde artan basınçla sıvı ürün verimi ve uçucuların miktarı azalmıştır. Sabit yatak da gerçekleştirilen hidropiroliz deneyleri sonucunda ise wire-mesh reaktörde aynı şartlarda gerçekleştirilen piroliz deneylerine

oranla daha yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Sabit yatak reaktörde wire-mesh reaktöre oranla %5-6 daha düşük sıvı ürün verimi elde edilir. Basınç ve reaktör yatak yüksekliği bio-sıvının termal olarak daha hassas bileşiklerinin etkilemiş ve 40 bar'a kadar artan basınçla veya yatak yüksekliği ile sıvı ürün veriminde belirgin bir değişim gözlenmiştir [126].

Petrov ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sabit yatak reaktörde biyokütlenin su buharı ortamında yavaş pirolizi gerçekleştirilmiştir. Farklı orman ve tarımsal atıkları (kayın ağacı odunları, zeytin çekirdeği, küspe, saman ve miscantus) hammadde olarak seçilmiş ve 700-800°C piroliz sıcaklığı aralığında 1-2 saat bekleme süresinde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan biyokütle kaynaklarının yapısı ve su buharı ortamında pirolizi ile elde edilen ürünlerin kalitesi araştırılmıştır. Su buharı ortamında elde edilen sıvı ürünün büyük bölümünün uçucuların yoğunlaşmasından elde edilen suda çözünen polar bileşiklerden oluştuğu belirlenmiştir [127].

Miyanami ve arkadaşları katı partikülün pirolizinde ısı transferinin reaksiyon modeline bağlı olduğunu ve reaksiyonun başlangıçtaki partikül konsantrasyonu göz önünde bulundurularak gerçekleştirildiği ve sonuç olarak ürün konsantrasyonları modelin üzerinde analiz edilemediğini ortaya koymuştur. Termal parçalanma olarak bilinen piroliz Dente ve Ranzi tarafından analiz edilmiş ve birçok reaksiyon mekanizması olan hidrokarbon pirolizi için çeşitli matematik modelleri geliştirmişlerdir. Dermer ve Crynes ise odun, şehirsal katı atık gibi farklı biyokütle ile çalışmışlardır [128,129].

Scott ve arkadaşları [130] akışkan yatak ve sürüklenmeli yatak reaktörde, düşük sıcaklıkta, Shafizadeh ve arkadaşları ise borsal vakum reaktörde ısı transfer aktarımlarını incelemiş ve düşük sıvı ürün veriminden kaçınmak için çok küçük partiküllerin kullanılmasını ve sıvı ürün verimi artışı ile gaz üründe de bir artış görüldüğü sonuçlarına varmışlardır [131].

Sjöström tarafından yapılan bir ısı transfer kontrolü çalışması tek bir kalın parça üzerinde piroliz hızı için türetilen teorik küre veya silindir şeklinde sabit sıcaklık fırınında gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmıştır [132].

Zeytin kabuğu atıklarına maksimum verimde yakıt elde etmek için katalitik ve katalitik olmayan ve başlıca piroliz ve sıvılaştırmayı içeren termokimyasal dönüşüm prosesleri uygulanmıştır. Katalitik sıvılaştırma deneylerinde NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₂ ve Na₂C₂O₄ gibi alkali katalizörler kullanılmıştır. Piroliz deneyleri 600-850 K sıcaklık aralığında, sıvılaştırma deneyleri ise 425-625 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek sıvı ürün verimi pirolizde %40.4 ve KOH'in ağırlıkça bire bir oranda kullanıldığı katalitik sıvılaştırmada %85 olarak elde edilmiştir [133].

Kağıt endüstrisine düşük kaliteli yakıt olarak kullanılan ligninin pirolizi sabit yataklı reaktörde hidrojen ve orta ısıl değerli gaz üretmek için gerçekleştirilmiştir. Lignin dönüşümü, ürün kompozisyonu ve gaz ürün üzerinde; taşıyıcı gaz (helyum) akış hızının (13.4-33 ml/dak/g lignin), ısıtma hızı (5-15°C/dak) ve piroliz sıcaklığının (350-800°C) etkisi incelenmiştir. Çalışmada taşıyıcı gaz akış hızının dönüşüm üzerinde etkisi olmadığı, buna rağmen 800°C'de akış hızının 13.4 den 33 ml/dak/g artmasıyla 15°C/dk sabit ısıtma hızında gaz üründe azalma gözlenirken ve hidrojen üretiminde artış olduğu belirlenmiştir [134].

Ülkemizde biyokütle pirolizi üzerine laboratuvar ölçekte sınırlı sayıda araştırmalar yürütülmüştür. Bu araştırmalarda, sabit yatak reaktörlerde, yavaş ve hızlı piroliz koşullarında deneyler gerçekleştirilmiş ve bu deneylerde piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı gibi bazı piroliz parametrelerinin biyokütle pirolizi üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca pirolizden elde edilen sıvı ürünün yapısı çeşitli spektroskopik ve kromatografik tekniklerle incelenmiştir. Ülkemizde yapılan bu çalışmalar *Euphorbia rigida*, ayçiçek küspesi, pamuk çiğiti, fındık ve ceviz kabukları, aspir, defne ve kolza yağlı tohumları üzerine uygulanmıştır [135].

5.5. Kömür Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Türk linyitlerinin ısıl bozunması konusunda MTA da yapılan bir çalışmada, Kozlu, Soma, Beypazarı, Çan, Seyitömer, Elbistan ve Tunçbilek kömürleri kullanılmıştır. Jenkler düzeneğinde ortalama 5 °C/dak ısıtma hızı ve 900-950 °C son sıcaklık koşullarında yürütülen piroliz deneyleri sonucunda, kuru külsüz temelde, Türk linyitlerinin ortalama olarak % 7-10 katran, % 11-15 bozunma suyu, % 18-34

gaz ve % 38-55 katı artık verdiği gözlenmiştir. Burada kaydedilen katran verimlerinden, özellikle yüksek enerji fiyatları göz önüne alındığında, linyitlerin pirolizinin ekonomik olabileceği anlaşılmaktadır. Aynı çalışma sonuçlarına göre, 1 kg linyitten 325-410 litre gaz çıktığı gözlenmiş ve gaz bileşiminin ise, % 11-24 CO₂, % 14-21 CO, % 47-60 H₂, % 8-19 CH₄ olduğu saptanmıştır. Gazın ısı değeri 2500-3300 kcal/Nm³ arasında hesaplanmıştır [103].

Canel, M. ve arkadaşları Tunçbilek linyitinin sürüklemeli sabit yatak reaktöründe 3 °C/dk ısıtma hızında, 950°C'te 0.5 MPa, 1 MPa and 10 MPa hidrojen basıncı altında hidropirolizini gerçekleştirmişlerdir. Hidrokarbon gazlarının, karbon oksitlerin, suyun ve katranın oluşum hızlarını belirlemişlerdir. Hidropiroliz sırasında toplam dönüşümün ve ürünlerin oluşma hızının değişen basınçtan etkilendiğini görmüşlerdir. Bunun yanı sıra piroliz sırasında hidrojen varlığında açığa çıkan uçucu maddelerin arttığını gözlemlemişlerdir [136].

Donald, L. ve arkadaşları çok fazla nem ve kül içeren Misssipi linyitinin 2,54 cm çapındaki sabit yatak piroliz reaktöründe helyum atmosferi altında 400-950 °C sıcaklık aralığında pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Uçucu madde kaybı artan sıcaklıkla arttığını gözlemlemişlerdir. Hacimsel gaz üretimi sıcaklıkla artarken, katran veriminin sıcaklık ile azaldığı belirlemişlerdir. Hidrojen ve karbonmonoksit veriminin 750 °C'nin üzerinde belirgin şekilde arttığını ve maksimum gaz verimi 375 ml/g ve bu verimin 815 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda elde edildiğini göstermişlerdir [137].

Jon, R. Gibbins. ve arkadaşlarının ızgaralı reaktör kullanılarak 160 bar basınca kadar, 1 K/s ve 1000 K/s ısıtma hızı aralığında kömürün pirolizini yaparak elde ettikleri uçucu madde verimiyle, sıcak mil reaktör kullanılarak, 100 bar basınca kadar 5 K/s ısıtma hızında, 590 °C sıcaklığında kömürün hidropirolizinden elde edilen uçucu madde verimini karşılaştırmışlardır. Bütün yapılan deneylerde düşük evreli İngiliz bitümlü kömürü kullanmışlardır [138].

Levent, B.' nin yaptığı deneyin amacı asfaltit ve linyit pirolizi sırasında uçucu ürün dağılımını ve ürün değişim hızını sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak belirlemektir. Küçük örnekli linyitlerin ve asfaltitin inert gaz akışı altında pirolizi sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Değişik sıcaklık ve zaman aralıklarında reaktörden açığa çıkan organik ürünleri toplamak için özel bir

örnekleme metodu kullanılmıştır. Piroliz ürünleri hem kapiler gaz kromatografisi (GC) hem de gaz kromatografisi kütle streskopisinde (GC-MS) analiz edilmiştir. Piroliz işlemi sırasında linyit ve asfaltit için ürün değişim hızının en yüksek olduğu sıcaklık ~430 °C olduğu kanıtlanmıştır. Piroliz işleminin alifatik fraksiyonlanmasında *n*-Paraffin and 1-olefin ürünleri karbon sayılarına göre sınıflandırılmıştır. Asfaltit ve linyitin pirolizi sonucu oluşan hidrokarbonlar maksimum ürün çıkış sıcaklığında %32.4 ve %30.1 (ağırlıkça) parafin içermektedir. Asfaltit ve linyitin pirolizinden elde edilen 1-olefinler pirolitik petrolün ağırlıkça % 10,2 ve % 16,6'sını oluşturmaktadır. Bu çalışma sonucunda uçucu hidrokarbonlara dönüşüm düşük, fakat katı artığı içerisindeki karbon miktarı linyit pirolizinde asfaltit pirolizine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur [139].

Hongiang, L. ve arkadaşların yapmış oldukları kömürün zenginleştirilmiş hidrojen gazları ile birlikte piroliz deneyinde, hidropiroliz prosesinin ekonomisini geliştirmek hidrojen maliyetinin azaltılmasıyla mümkün olduğundan , saf hidrojen yerine zenginleştirilmiş hidrojen gazlarının kullanılmasını (sentez gazı gibi) önermişlerdir. Çin Xianfeng linyitinin pirolizi kok-fırın gazı (COG) ve sentez gazı (SG) reaktif gaz olarak kullanılarak, 0,1-5 MPa basıncında, 5-25°C min⁻¹ ısıtma hızıyla en son sıcaklık 650 °C' ye kadar, 10 g numuneyle sabit yatak reaktöründe gerçekleştirmişlerdir. Hidropirolizde saf hidrojen yerine COG ve SG nin kullanılması mümkün olduğu fakat değerli kimyasalların verimini optimize etmek için deneysel şartlar iyi ayarlanması gerektiği sonucuna varmışlardır [140].

Collot, A.G., ve arkadaşlarının yapmış oldukları ölçülendirilmiş sabit yatak ve akışkan yatak reaktörlerinde, kömürün ve biyokütlenin birlikte pirolizi ve birlikte gazlaştırılması çalışmalarında katranın ve uçucuların verimi (850 °C ve 1000 °C, 25 bar basınçta) belirlenmiştir. Birbirine çok yakın partiküller arasında iyi bir temas sağlamak açısından sabit yatak reaktörü, partiküllerin toplam ayırımını sağlamak için ise akışkan yatak reaktörü kullanmışlardır. Daw değirmen kömürü ve huş ağacı kullanıldığında katran verimleri arasındaki küçük farklılıkları sabit yataklı reaktörde gözlemlemişlerdir. Benzer durumu CO₂ gazlaştırma işlemi altında da gözlemlemişlerdir. 1000°C' te sabit yatak reaktöründe hazırlanan Daw değirmen kömürünün izotermal yanma reaktifleri ve huş ağacının charı, odunun bütün gazlaştırma işlemi bu sıcaklıkta olmasına rağmen, kömürün charından iki kat daha

yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Odundan elde edilen mineral madde artığı yanma sırasında katalitik etki görevi görmektedir. Elde edilen charlar çözücü ile ayırıldığında, etki gözlemlenemez. Yüksek sıcaklıklarda oluşan biyokütle küllerinin katalitik etkisi göz ardı edilirse, gözlemlenen sinerjik etkiler, proses dizaynını etkileyecek büyüklükte olmayacağı sonucuna varmışlardır. Akışkanlaştırılmış yatak reaktöründe sistem içerisinde kömür ve biyokütle partikülleri arasında arasında temas yetersizliği nedeniyle herhangi bir sinerji gözlemlenmemişlerdir [141].

Ayaz, E.,' nin yapmış olduğu çalışmada kalori (ısı) değeri yüksek, kükürt oranı düşük Soma linyitlerinin düşük sıcaklık karbonizasyonuna tabi tutularak üretilen semi-kokundan hava kirliliği yaratmayacak parça ev yakıtı üretim imkanları araştırılmıştır. Karbonizasyona tabi tutulan kömürün katran ve gaz verimleri tespit edilmiştir. Parça karbonize kömürün ev yakıtı açısından aşınmaya ve düşmeye karşı dayanımı ölçülmüş, kimyasal analizleri yapılarak kovalı sobada yanma özellikleri incelenmiştir. Yapılan yakma denemelerinde orijinal soma linyitleri ile parça karbonize soba kömürlerinin ısı verim, duman ve kükürt emisyonları karşılaştırıldığında, ısı veriminde % 10 artışla % 14,3 oranında bir enerji tasarrufu sağlanmıştır. Duman miktarı 8 mg/ Kcal' den 0,2 mg/Kcal'ye ve kükürt oranı ise, kilogram yakıt başına 7,2 gr' dan 3,0 grama düşmüştür [142].

Akçura, F ve Olcay, A.,' in yapmış oldukları çalışmanın amacı, kömürleşme sürecinin değişik aşamalarında bulunan dört Türk kömürünün düşük ve yüksek sıcaklık karbonizasyon ürünlerinin verimlerini ve mümkün olduğu ölçüde, söz konusu ürünlerin özelliklerini incelemektir. Adıyaman kahverengi kömürü, soma linyiti, koklaşma özellikleri farklı armutçuk ve kozlu bitümlü kömürleri, anılan amaca ulaşmak için Jenkner düzeneğinde 500, 600, 700, 900 °C sıcaklıklarda karbonize edilerek, ortaya çıkan katı ürün, katran, hafif yağ, bozunma suyu, hidrojen sülfür ve gazın verimlerini hesaplamışlardır [143].

Kömür yapısı konusunda bilinenler doğrultusunda ve literatür ile uyumlu olarak, katı ürün beklenildiği gibi en yüksek verimle elde edilen ürün olmuştur. Kısa ve elementel analiz yaparak bu değerlerin kömürleşme derecesi ve karbonizasyon sıcaklığı ile bağlantısını irdelemişlerdir. Çeşitli yayınlarda konu edilen hipotezleri elde edilen verilerle sınımlanmışlardır, karbonizasyon ve kömürleşme süreçlerinin farklılığını görmüşlerdir. 600 °C deney sonuçları kullanılarak kömürlerin aromatiklik ve

hidroaromatiklik parametrelerini hesaplamışlardır [143]. Katran, benzen ve normal hekzan ile ekstrakte edilerek asfalten, yağ ve benzende çözünmeyen kısımlara ayırmışlardır. Sonuçların sadece 500 °C katranı için kömür özelliklerinden belirgin ölçüde etkilendiğini gözlemlemişlerdir. Hafif yağın gaz kromatograf ile yapılan ayrıştırılmasında, başlıca C5-C9 parafinler ile benzen, talven ve ksilenlere denemişlerdir [143]. Bozunma suyu veriminin, oksijen grupları miktarına bağlı olarak kahve rengi kömürden bitümlü kömüre doğru azaldığını gözlemlemişlerdir. Hidrojen sülfür veriminin de kömürün kükürt içeriğine bağlı olarak benzer şekilde değişim gösterdiğini gözlemlemişlerdir [143].

6. BİRLİKTE PİROLİZ

Birlikte piroliz çalışmalarının temel amacı, temelde kömür ve biyokütlenin belirli oranlarda pirolizi ile CO₂ emisyonunun azaltılması ve belirli oranlarla hazırlanan karışımların termal davranışları incelenerek birbirlerine bağlı artırıcı etkinin gözlenmesidir.

H. B. Vuthaluru yapmış olduğu birlikte piroliz çalışmalarında kömür ve biyokütle karışımlarının termal etkilerini araştırmıştır. Değişik karışım oranlarında (10:90, 20:80, 30:70, 50:50) batı Avustralya kömürleri ile tahta atıkları ve tahıl kamışlarını birlikte piroliz etmiştir.

Gözlemlenen ilk iki termal etki, biyokütlenin pirolizi sonucu, üçüncü termal etki de kömür pirolizi ile oluşmuştur. Birbirine bağlı artırıcı etki gözlemlenmemiştir. 50:50 karışım oranında ısıl ve kütle kayıplarının optimum seviyede olduğu belirtilmektedir [144].

M. Garcia-Perez ve ark. , çalışmalarında şeker kamışı ve petrol atıklarının birlikte pirolizi, değişik ısıtma hızlarında (10, 20, 40, 60°C/dakika) yürütülmüştür.

Karışımın katı fazda birlikte pirolizi ile artırıcı etki gözlemlenmemiş, ancak birlikte piroliz sırasında gaz-katı etkileşimi veya gaz fazda reaksiyonlar ve ikincil reaksiyonlarda küçük değişimler yapılabildiği görülmüştür [145].

Hans Darmstadt ve arkadaşları, petrol atıkları ve şeker kamışı atıklarını vakumlu ortamda birlikte piroliz ederek oluşan katı ürünün özelliklerini incelemiştir. Nem oranı % 5.7 olan şeker kamışı artıkları ile 500°C ve 8 kPa şartlarında yürütülen çalışmada % 19.4 katı ürün, % 34.2 sıvı ürün, %27.8 su ve hafif organik bileşenler, % 17.6 gaz ürün elde edilmiştir.

Petrol atıkları da eklenerek yürütülen birlikte piroliz sonucu, sıvı ve katı ürün özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. En yüksek verime % 15 petrol atığı eklendiğinde ulaşılmıştır.

Aktif karbon katı ürünü yüzey alanı, % 15 ve daha düşük oranlarda petrol atığı kullanıldığında istenen değerlere ulaşmıştır [146].

Çalışmanın ikinci bölümünde, sabit yataklı reaktör kullanılarak % 15 petrol atığı şeker kamışı atığı karışımında katı ürün miktarında birbirine bağlı artırıcı etkiye

ulaşmıştır. Petrol atığı konsantrasyonu % 15 in üstüne çıktığında, hidrokarbon buharı kamış kömürü ile daha az etkileşerek daha çok sıvı ürün elde edilmiştir [147].

V. I. Sharypov ve ark. , odun biyokütlesi ve sentetik polymer karışımların birlikte pirolizini inceleyerek, deney koşullarının katı, sıvı ve gaz ürünlere olan etkisini gözlemlemişlerdir [148].

Selüloz, çam odunu, hidrolitik lignin, orta yoğunlukta polietilen, izotaktik ve ataktik polipropilen karışımı ile inert atmosfer atoklavda çalışılmıştır. 400⁰C sıcaklıkta hafif ve ağır sıvı ürün oluşmuştur. %40 oranında hafif sıvı ürün elde etmek için kütlece 20/80 oranında biyokütle/polipropilen karışımı kullanılması verimlidir. Biyokütlenin cinsi oluşan ürünlerin özelliklerini doğrudan etkilemektedir [150].

N. Marin ve ark. tarafından yürütülen çalışmanın ikinci bölümünde, odun biyokütlesi ve poliolefinler rotasyonlu atoklavda birlikte piroliz edilmiştir.

1:1 oranında besleme oranı ve 400⁰C sıcaklıkta ürünün %50 den fazlasını sıvı ürün oluşturmuştur. Odun biyokütlesi ve poliolefinlerin birlikte pirolizi ile katı ürün, su ve gazlar odun biyokütlesinden, sıvı ürün ve sıvı ürünün özellikleri ağırlıklıolarak poliolefin özelliklerinden etkilenmektedir [149].

V. I. Sharypov ve ark. yaptıkları üçüncü bir çalışma ile odun biyokütlesi ve sentetik polimer karışımının birlikte pirolizi sonucu oluşan ağır ürünleri incelemişlerdir.

Birlikte piroliz sonucu elde edilen kaynama noktası 180⁰C dan yüksek olan ağır sıvılar FTIR, H NMR, GC-MS, yüksek performanslı TLC densinometri teknikleri ile incelenmiştir [150].

7. ASPİR BİTKİSİ HAKKINDA GENEL BİLGİ

Enerji kaynağı olarak kullanılacak yağ, ve yenebilir yağ üretimi konusu ülkemizde üzerinde en çok durulan konulardan biridir. Bu konunun çözümlenmesi için ihtiva ettiği yağ oranı fazla olan bitkilerin ülke tarımında geniş olarak yer alması, tarım politikası olarak desteklenmesi ve verimli çeşitlerin geliştirilmesi gelmektedir.

Compositae familyasının bir üyesi olan aspirin (*Carihamus tinctorius* L.) tohumundan yağ, çiçeklerinden boya elde edilmektedir. Son otuz yıldan beri A.B.D.'de yağlı tohum ve boya bitkisi olarak kullanılmakta ve ticari değeri hızla artmaktadır. Aspir, yağ, yem ve boya sanayinde önemli bir yer işgal eder. Yağı A.B.D., Hindistan, Japonya, Fransa, İsrail, Türkiye ve Mısır gibi ülkelerde salatalık ve yemeklik olarak kullanıldığı gibi margarin, vernik ve sabun sanayinde önemli bir yer almaktadır.

7.1. Aspir Bitkisinin Tarihi ve Önemi

Dikenli ve dikensiz tipleri olan, kurağa dayanıklı ve ortalama yağ oranı % 30-45 arasında değişebilen bir yağ bitkisi olan aspir bitkisinin, yalancı safran, Amerikan safranı ve boyacı safranı gibi isimlerle de bilinen, tek yıllık, geniş yapraklı, sarı, kırmızı, turuncu, beyaz ve krem renklerinde çiçeklere sahip olduğu bilinmektedir.

İlk olarak Asya kıtasının güneyinde, Ortadoğu bölgesinde ve Akdeniz ülkelerinde ekildiği bilinmekte ve tüm dünyaya buradan yayılmış olabileceği kabul edilmektedir. Hatta, milattan önce ekildiği bilinen ve yaklaşık 3500 yıl önce Mısırda ekilmesi nedeniyle, bu bitkinin buradan yayıldığı da kabul edilmektedir. Tarih öncesi zamanlardan beri, Çin, Japonya, Hindistan ve İran'da tarımının yapıldığı bildirilmektedir. Adı geçen bu ülkelerde, önceleri tıbbi amaçlarla ve çiçeğindeki boya maddesinin gıda ve kumaş boyacılığında kullanılması amacıyla yetiştirilmiş, daha sonraları ise, tohumundaki yağı için yetiştirilmeye başlanmıştır.

Çin'de, aspir bitkisi hemen hemen tamamen sadece çiçekleri için yetiştirilmiştir. Çünkü, çiçekleri pek çok hastalığın tedavisinde kullanıldığı gibi, bitkisel çay olarak da tüketilmiştir. Çay olarak tüketilmesindeki esas neden, çiçekte

amino asitler, mineral maddeler ve bazı vitaminlerin (B1, B2, B12, C ve E) bulunmasıdır. Aspir bitkisi tıbbi olarak, kadınların regl dönemlerinde, kalp-damar rahatsızlıklarında ve travma sonucu oluşan şişliklerin ve ağrıların tedavisinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bu kullanımların doğruluğu, yapılan klinik ve laboratuvar çalışmaları ile de desteklenmiştir. Klinik çalışmalarda, yüksek tansiyonu düşürdüğü, damarlardaki kan akışını arttırarak dokuların daha fazla oksijen almalarını sağladığı gözlenmiştir. Afganistan ve Hindistan'da, aspir yapraklarından yapılan çay, kadınların düşük yapmasını önleyici olarak kullanılmıştır.

Hindistan ve Pakistan'da, aspir bitkisinin hemen hemen bütün parçalarının aktarlarda satıldığı, buralarda pek çok hastalığın tedavisinde kullanıldığı ayrıca afrodisyak olarak da kullanıldığı bildirilmektedir. Ortadoğu ülkelerinde, Hindistan'da ve Afrika'da, aspir bitkisi, ateş düşürücü olarak, kusmayı teşvik ettiği için zehirlenmelerde panzehir olarak ve kabızlığa karşı (ishal yapıcı) kullanılmıştır. Bangladeş'te, öğütülmüş aspir tohumları hardal yağı ile karıştırılarak romatizmaya karşı merhem olarak kullanılmıştır.

Sağlık alanındaki bu kullanımlarından başka, gıda maddesi olarak bazı Ortadoğu ve Asya ülkelerinde çiçekleri pilav, çorba, sos, ekme ve turşulara katılarak onların sarı ve parlak turuncu renk almaları sağlanmıştır.

İran'da, aspir tohumlarından elde edilen salça kıvamındaki madde, peynirin mayalanmasını hızlandırmak için kullanılmıştır. Bu maddenin, beyaz peynire hoş bir koku ve yumuşaklık verdiği bildirilmektedir.

Etiyopya'da çok ince olarak öğütülen aspir tohumlarının su ile karıştırılmasıyla "fitfit" adı verilen bir içki yapılmıştır. Ayrıca, Etiyopya ve Sudan'da genellikle, kavrulmuş aspir tohumları nohut, buğday ve arpa ile karıştırılarak çerez olarak tüketilmektedir. Mısır'da, aspir tohumları öğütülüp susamla karıştırılarak tüketilmektedir.

Hindistan, Pakistan ve Burma'da, genç yapraklar ve genç aspir fidecikleri haşlanarak yenmekte veya sebze yemeği olarak pilavla tüketilmektedir. Batı Avrupa, Japonya ve Latin Amerika ülkelerinde, dikensiz tipler kesme çiçekçilikte kullanılmaktadır.

Yağı alındıktan sonra geriye kalan küspe, içerdiği % 25'e varan ham protein oranıyla hayvancılıkta iyi bir yem kaynağıdır. Tohum kabukları sanayide pek çok alanda kullanılabilir. Örneğin, daha yoğun ve sert yüzeyli kağıt yapımında; hafif ve gözenekli fırınlanmış tuğla ve seramik yapımında; yalıtım işlerinde dolgu maddesi olarak; kolay kırılabilir hassas eşyalar için ambalaj paketi yapımında başarılı bir Şekilde kullanılmaktadır.

Aspir bitkisi, yeşilken direkt olarak hayvanın otlatılmasına da uygundur. Direkt olarak otlatmanın yanında, silaj veya kuru ot (yem) yapımına da elveriliidir. Yem olarak, çok lezzetli ve besleyici olup, besin değeri en az yulaf ve yoncaya eşdeğerdir. Tohumları, büyükbaş hayvanlara günde 2 kg'ı geçmemek üzere, kırdırılmadan, bütün halde arpa gibi yedirilebilir. Yağlı tohum olduğu için, bu Şekilde beslenen süt hayvanlarında süt veriminin artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Yıllar önce, aspir bitkisinden elde edilen boyalar, gıdaların ve kumaşların boyanmasında kullanılıyordu. Aspir bitkisinin çiçeklerinden 2 tip boya maddesi elde edilebilmektedir. Bunlar, suda erimeyen kırmızı renkli "Carthamin" ve suda eriyebilen sarı renkli " Carthamidin" maddeleridir. Her iki boya maddesi de gıda boyası ve tekstil sanayinde kumaş boyası olarak kullanılmıştır. Ancak, bu yüz yılın başlarında, daha ucuz olan sentetik anilin boya­ların keşfedilmesi ve piyasaya sürülmesiyle, aspir bitkisinden elde edilen boya maddelerinin kullanımı yok denecek kadar azalmıştır. Fakat, halen bazı Asya  lkelerinde, geleneksel ve dini günlerinde aspir çiçeklerinden elde edilen boya maddeleri kullanılmaktadır. Aşağıdaki izelgede dünyada aspir üretimi yapan ülkelerin, ekiliş, üretim ve verim durumu görülmektedir [151].

Çizelge 7.1. Dünyada Aspir Üretimi yapan Ülkelerin, Ekiliş, Üretim ve Verim Durumu

ÜLKELER	Ekiliş Alanı (Ha)	Üretim (Ton)	Verim (Kg/da)
Hindistan	404.100	226.000	55.9
Meksika	52.758	52.855	100.2
ABD	79.320	135.160	170.4
Etiyopya	72.000	38.000	52.8
Avustralya	35.000	26.000	74.3
Türkiye	30	15	50
Dünya	756.055	577.555	76.4

Tohumlarından elde edilen yağ, yemeklik olarak kullanılmaktadır ve kalitelidir. İnsan sağlığı açısından önemli olan toplam doymamış yağ asitleri oranı çok yüksektir. Bu oran % 90-93 civarındadır. Son yıllarda Oleik asit (Omega 9) oranı yüksek tipler üzerinde de çalışmalar hızlanmıştır. Günümüzde, oleik yağ asidi oranı % 85' in üzerinde olan çeşitler de geliştirilmiştir. Zeytin yağındaki oleik yağ asidi oranının % 65-85 arasında olduğunu düşünürsek, oleik tipteki aspir yağının beslenme açısından en az zeytin yağına eşdeğer olduğu açıkça ortaya çıkmaktadır. Diğer yağ bitkilerinde de olduğu gibi, aspir bitkisinden elde edilen yağ da (özellikle Oleik tipte olanlar) biyodizel yapımında kullanılabilir.

7.2. Türkiye'de Aspir Bitkisinin Tarihçesi

Aspir bitkisinin Anadolu' ya gelişi, Orta Asya'dan göç eden Türkler sayesinde olmuştur. Bulgaristan' dan gelen göçmenlerle bazı dikenli tipler Marmara bölgesine (Balıkesir yöresine) 1940-1945 yıllarında getirilerek tarımı yapılmıştır. Ülkemize girişi bu kadar eski olmasına rağmen, maalesef bu güne kadar gerekli önem verilmediğinden Türk tarımındaki yerini alamamıştır. Ülkemizde, bazı yörelerde dikenli ayçiçeği ve zerdeçal olarak da bilinmektedir.

İlk defa, 1929-1930 yıllarında Eskişehir'de bulunan Sazova tohum ıslah istasyonunda, aspir bitkisinin yetiştirme teknikleri ve ıslahı üzerine bir çalışma başlatılmıştır. Yaklaşık 10 yıl kadar süren bu çalışmalar, 1939 yılında başlayan II.

Dünya savaşı nedeniyle kesintiye uğramış, neredeyse durma noktasına gelmiştir. Bu süre içerisinde, elde bulunan mevcut yerli populasyonlarla yapılan çalışmaların sonucunda, 1935-1936 yıllarında, en iyi performansı gösteren ve aynı özelliklere sahip 5 tek bitkinin karışımıyla kompozit bir çeşit elde edilmiştir. Elde edilen bu ilk dikensiz kompozit çeşit "Yenice 1813" ismiyle bölge çiftçisine dağıtılmıştır.

Nüfusumuzun artması ve önemli bir yağ bitkisi olan ayçiçeğinde o yıllarda ortaya çıkan orobanş (canavar otu-verem otu) nedeniyle ayçiçeği tarımındaki yaşanan güçlüklerin sonucu ortaya çıkan üretim düşüklüğü, yıllık yağ ihtiyacımızı arttırmıştır. Meydana gelen bu yağ açığının bir dereceye kadar kapatılması için, yaklaşık 19-20 yıllık bir aradan sonra, Tarım Bakanlığının talimatları doğrultusunda, aspir konusundaki çalışmalar, 1958 yılında tekrar başlatılmıştır. Ancak, daha önce de belirtildiği gibi, gerekli önem verilmediği için kaybolma noktasına gelmiştir. Bugün, sadece Isparta, Eskişehir ve Balıkesir gibi geçit yörelerinde çiftçiler tarafından belirli miktarlarda ekilen, el preslerinde veya diğer yöntemlerle yağı çıkarılarak bölgesel olarak tüketilen, piyasaya arz edilmeyen bir bitki konumuna düşmüştür. Çizelge 7.2.'de Türkiye'de aspir üretim, ekiliş ve verim durumu görülmektedir [151].

Çizelge 7.2. Türkiye'de aspir üretim, ekiliş ve verim durumu

Y I L L A R	Ekim Alanı (Ha)	Üretim (Ton)	Verim (kg/da)
1995	134	125	93.0
1996	81	74	91.0
1997	74	65	88.0
1998	75	72	96.0
1999	50	50	100.0
2000	30	18	60.0
2001	35	25	71.4
2002	30	15	50.0

Ülkemizde her yıl toplam 1.000.000-1.200.000 ton civarı yağ tüketilmektedir. Ülkemiz genelinde yetiştirilen değişik yağ bitkilerinden elde edilen yağ miktarı yaklaşık 600.000 ton'dur. Diğer bir ifadeyle, ancak tüketilenin yarısı kadar bir yağı üretilebilmektedir. Açık olarak ortaya çıkan, geri kalan ihtiyacımız

ise, her yıl yüz milyonlarca dolar döviz ödenerek dışarıdan ithal yolu ile karşılanmaktadır.

Petrol açısından dışa bağımlı bir ülke olduğumuzdan, bu bağımlılıktan bir nebze olsun kurtulabilmek için, bitkisel yağlardan biyodizel üretimine de önem verilmelidir. Bu konuda, bazı ülkeler epey yol almışlardır. Aspir yağı da biyodizel yapımında rahatlıkla kullanılabilir.

Bugün sanayide kullanılan sentetik anilin boyaların sağlık açısından yan etkileri göz önünde bulundurulduğunda, aspir çiçeklerinden elde edilen ve tamamen doğal olan, sağlık açısından hiçbir risk taşımayan boya maddelerinin özellikle her gün tükettiğimiz gıdalarda ve tekstil sanayinde kullanımına tekrar önem vermek ve bu tip kullanımları teşvik etmek gerekir. Günlük hayatta sık sık tükettiğimiz meyve sularında, şekerlemelerde, sağlıklı olmak amacıyla içtiğimiz ilaçlarda (şuruplarda ve haplarda) ve diğer bazı gıdalarda çoğunlukla sentetik boyaların kullanıldığını bir düşünürsek, doğal boya maddelerinin kullanılmasının ne kadar önemli olduğu ortaya çıkacaktır [152].

7.3. Aspir Bitkisi Üzerine Botanik Bilgi

Tek yıllık bir bitkidir. Kazık köklüdür. Sapı kalın ve yuvarlaktır. Aspir bitkisinde dallanmanın, gövde üzerinde başladığı yere göre, eğer gövdedeki dallanma yüksekliği 30 cm'den az olursa; "aşağıdan dallanan çeşitler", eğer 30 cm'den yukarıda olursa "yukarıdan dallanan çeşitler" olmak üzere iki tipe sınıflandırılırlar.

Yapraklar : Dar ve uzundur. Gerek dikenli, gerekse dikensiz olan varyetelerin her ikisinde de genel olarak; bitki gövdesinin aşağı kısmında bulunan yaprakların dikensiz, tepede bulunan yaprakların ise az veya çok dikenli olduğu bilinmektedir. Hem dikenli hem de dikensiz tipler üzerindeki yapraklar aşağıdan yukarıya doğru çıkıldıkça küçülmekte yaprak rengi de açık yeşilden koyu yeşile kadar değişmektedir.

Çiçekler : Petal yaprakları boru halindedir. Renkleri sarı, kırmızı, portakal ve beyaz renkte olabilir. Çiçek renklerinin bitki gelişmesinin değişik devrelerinde farklılık gösterdiği ve dikenli türlerin daha ziyade açık renklerde, dikensiz türlerin

ise,koyu renklerde Olduğu, ancak bütün formlarda olgunluktan sonra çiçek renginin koyulaştığı gözlenmiştir.

Tane : Tohumların yüzü düz ve yumurta şeklinde olup renkleri beyaz veya krem renğinde olabilir. Her bir tane çiçeklenmeden sonra 25 gün içerisinde fizyoloji olarak olgunlaşmaktadır. Aspir tohumunda bin tane ağırlığı, Eskişehir şartlarında 49,9 ile 22,2 g, İç Anadolu şartlarında ise 30-60 g arasında değişiklik göstermektedir. İç Anadolu şartlarında tane kabuk oranı, %34-35 arasında değişmektedir.

İnce kabuklu aspir çeşitlerinin tane kabuk oranı tespit edilip, kabuk oranı düştükçe yağ oranının arttığı sonucu bulunmuştur. Tohum kabuğu çizgili olan çeşitlerde kabuk oranı daha düşük bulunmuştur. Tanedeki nem, %5-8 ve protein oranı ise, %12-15 arasında değişmektedir [154].

7.4. Aspirden Elde Edilen Ürünler

Aspir Yağı : Aspir yağının en belirgin özelliği, doymuş yağ asitleri oranının düşük, doymamış yağ asitleri oranının yüksek olmasıdır. Palmitik, stearik, araşidik ve miristik gibi yağ asitleri doymuş, sırasıyla bir çift, iki çift, üç çift bağ ihtiva eden oleik asit, linoleik asit, linolenik asit doymamış yağ asitleridir.

Aspir tohumu yağı yemeklerde ve salatalık olarak kullanılabilir. Esas yağ asitlerince çok zengindir. %70-80 oranında linoleik asit içermesinden dolayı beslenme açısından değeri fazladır. Fakat stabilitesi az bir yağ olduğundan taze olarak tüketilmelidir. Aspir yağı, çeşitli yönleri ile incelenmiş ayçiçeği ile aynı kalitede olduğu ve özellikleri yönünden soya ve keten yağları arasında yer aldığı bildirilmektedir. Keten yağına oranla kuruma yüzdesi daha yüksektir. Karotenoid pigmentlerinden dolayı aspir yağı ısıtıldığı zaman yağın rengi beyazlaşır. Çok az veya hiç linolenik asit içermemesinden dolayı da rengini koruma özelliği vardır.

Bazı verniklerde aspir yağı, keten yağına eşit, soya yağma belirgin bir üstünlük kurar. Yapılan araştırmalar aspir yağının boya sanayisinde de başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir. Aspir, soya ve keten yağları için kuruma süreleri sırasıyla; 4 saat, 8.4 saat ve 3.5 saattir. Ayrıca aspir yağının sözü edilen diğer iki yağdan daha iyi bir film oluşturduğu belirlenmiştir [153].

Aspir Yemi: Aspir tohumundan kabuklu ve kabuksuz olmak üzere iki tür yem hazırlanır. Bu iki yemin protein ve yağ değerleri birbirinden çok farklıdır [153].

Ot : Aspir çayır bitkisi olarak da kullanılabilir. Aspir 30-40 cm boyunda olduğu zaman otlatılabilir. Küspesi, %17- 22 protein, %4-8 yağ içerir [153].

Kuru Çiçekler : Aspir çiçeklerinden elde edilen “cartamin”, geçen yüzyılın sonuna kadar boyar madde olarak kullanılmış ve sentetik boya endüstrisinin gelişmesinden sonra değerini kaybetmiş olmakla beraber, halen bazı Asya ve Avrupa ülkelerinde kullanılmaktadır. Kozmetiklerin, besin maddelerinin, suni çiçeklerin ve likörlerin boyanmasında cartaminden yararlanılır [153].

8. KÖMÜR VE LİNYİT HAKKINDA GENEL BİLGİ

Yurdumuz kömür rezervleri açısından değerli kaynaklara sahip olmakla beraber, sahip olduğu linyit rezervleri, yakıt değeri düşük bir kömür çeşididir.

8.1. Kömür

Kömür, gerçekte değişik oranlarda organik ve inorganik yapıcı bileşenler içeren tortul bir kayadır. Doğada yapı, doku, bileşenler ve köken açısından birbiriyle tam anlamda özdeş iki kömür oluşmasına rastlamak hemen hemen olanaksızdır .

Kömür; uygun ortamlarda, bataklıklarda, çürümeden kurtulan bitki kalıntı birikimlerinin, zamanla biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşur. Biyokimyasal evre, turbalaşma, başkalaşma evresi, kömürleşmedir [103].

Kömür tip ve ranklarına göre sınıflandırılırlar. Kömürün tipi oluştuğu bitki materyaline göre belirlenir. Mikroskopik olarak çalışmalar ve bitkisel materyale göre gözle de görülen değişiklikler kömürün petrografisini oluşturur. Petrografi kömürün hem mikroskopik hem de gözle fark edilen özellikleridir. Petrografik bileşenlere maseral denir. Diğer bir analogiye göre bunu inorganik kayalardaki mineraller olarak tanımlayabiliriz. Maseraller üç grupta toplanır [154].

- 1-) Vitrinite
- 2-) İneritine
- 3-) Exinite

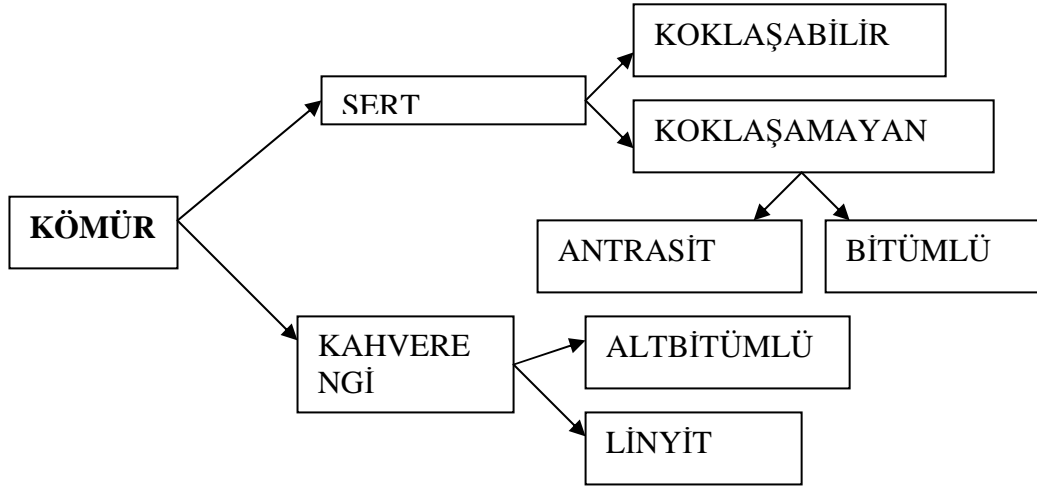
Rank kömürün en önemli özelliği olup kömürün olgunlaşma derecesini ve kömürleşme derecesini gösterir. En düşük ranklı kömür linyittir. Sırasıyla yarı bitümlü, bitümlü ve antrasit kömürün gittikçe yükselen ranklarıdır. Kömürün iyileşme özelliğinin en önemli belirtisi karbon yüzdesinin artmasına karşın, oksijen yüzdesinin azalmasıdır. Önemli göstergelerden biri de kömürün sabit karbonunun rank düştükçe azalmasıdır. Ters orantılı olarak rank düştükçe oksijen miktarı fazlalaşır. Genellikle kömür rankının düşük olması demek kömürünün düşük kalorifik değeri olup, yüksek nem ve uçucu maddeye sahip olmasıdır. Kömür ranklarının C,H ve O' e göre yüzdeleri Çizelge 8.1' de verilmiştir [154]. Uluslararası kömür sınıflandırması Şekil 8.1' de verilmektedir [155].

Çizelge 8.1 Kömür rankı ile kimyasal değişim

Madde	Kütle yüzdesi #		
	C	H	O
Odun(selüloz)*	44	6	50
Linyit	71	5	24
Yarı bitümlü kömür	74	5	21
Bitümlü kömürler	84	5	11
Antrasit	94	3	3
Grafit*	100	-	-

* kömür değildir

değerler ortalama olarak verilmiştir



Sekil 8.1. Uluslar arası kömür sınıflandırması

8.2. Linyit

Son yıllarda kömür sıvılaştırma araştırmaları çoğunlukla bitümlü kömürlere yönelmiştir. Bitümlü kömürlerin en önemli grubunu oluşturan linyit kömürleri yurdumuzda önemli rezervler halinde eve yaygın bir şekilde bulunmakta ve çoğunluğu açık işletmelerde düşük bir maliyetle üretebilmektedirler. Ancak linyit kömürlerimizin genellikle kül içerikleri yüksek ve ısı değerleri düşük olduğundan

uzak mesafelere taşınması ekonomik değildir. Bu nedenlerle düşük nitelikli kömürler ocağa yakın çevrede ve termik santrallerde yakıt olarak kullanılmaktadır [103].

Linyit kömürlerinin çıkarıldıkları yerlerde kurulacak gazlaştırma yada sıvılaştırma sistemlerinde gaz ve sıvı yakıtlara dönüştürülmesi sonucunda, akışkan haldeki ürünlerin borularla tüketim yerlerine oldukça ekonomik bir şekilde taşınma olanağı ortaya çıkar. Çok daha temiz olan sıvı ve gaz yakıtlar büyük kentlerimizin karşılaştığı hava kirlenmesi sorunlarını önlemede etkin bir rol oynayabilecektir [103].

8.3. Türkiye' nin Linyit Rezervleri Linyitlerin Üretimi ve Özellikleri

Ülkemizde düşük değerli, yani rutubet ve kül içeriği yüksek ve ısıl değeri düşük linyitlerden, yüksek değerli linyitlere kadar çok çeşitli linyit kömürü bulunmaktadır. Ancak düşük değerli linyitlerin toplam rezerve içindeki payı oldukça fazladır. Toplam rezervlerimizin ancak % 14' ünün rutubet içeriği % 20' nin altında olup, diğerleri yüksek oranda su içermektedir. Ortalama rutubet içeriği ise %41,8 dolayındadır. Düşük kül içerikli rezervimiz oldukça azdır. Linyitlerimizin %85 ' nin kül içeriği % 20' nin üzerindedir. Tüm rezervlerimizin %66' sının kükürt içeriği %2 ' den fazladır [103].

Linyitlerimizin ısıl değeri 600 ile 6000 kcal/kg arasında değişmektedir. Isıl değeri 2500 kcal/kg ' dan az olan kömürler tüm linyit potansiyelimizin % 66,5 unu oluşturmaktadır. Linyitleri sert ve yumuşak olarak iki ana gruba ayırabiliriz. Sert linyitlerin rutubet içeriği genellikle % 20' nin altındadır. Sert linyit türündeki rezervlerimizi yakayarak kül oranını düşürmek ve böylelikle ısıl değerini yükseltmek mümkündür. Tunçbilek, Soma ve Çan linyitleri bu gruba girer.

Rutubet içeriği % 40' ın üzerinde olan linyitler, yumuşak linyit grubuna girmektedir. Elbistan linyitleri dışında kalan linyitlerimizin tozlanma oranı %30 ile %40 arasında değişmektedir. Ocaklardan alınan kömür , tüketicilere demiryolu veya karayolu taşıtları ile ulaştırılmaktadır. Linyitlerimizin stoklama esnasında yanma özelliği göstermelerinde dolayı yaz aylarında fazla üretim yapılmayıp, sonbahar kış aylarında yoğun bir üretim yapılmaktadır. Türkiye' de üretilen linyit kömürlerinin büyük kısmı elektrik enerjisi üretiminde, yakıt, konut ısınmasında, ve bir kısmı da sanayide hammadde olarak kullanılmaktadır [103].

Linyitlerin kuru ve külsüz numuneler üzerinde yapılan elementel analiz ortalamaları şöyle belirtilmektedir.

C : % 65-75

H : %5(%8'e kadar)

O : %25 civarında

Linyitlerde sabit karbon ve oksijen miktarı ters orantılı olarak artar veya azalır Patteisky ve Teichmüller sabit karbonun %77 oranını, linitlerle taş kömürleri arasında bir sınır olarak kabul etmektedir.Linyit kömürlerindeki azot miktarı çok değişik olup genellikle %8 ila %10 arasındadır.Kömür için çok zararlı madde olan kükürt, karbon, hidrojen ve oksijen molekülleri ile bağlantılı bir şekilde bulunur. Linyitlerde kükürt miktarı %1' den %5' e kadar değişebilir. Bazı Türk linyitlerinin elementel analizleri Çizelge 4.1'de verilmektedir [103].

Linyitlerde su miktarı genellikle % 8 ile % 65 arasında oynamaktadır. Hidratasyon suyu turbalara nazaran daha az olmakla beraber elemine edilemez. Osmoz olayları ile bitkisel hücrelerde depolanmış su mevcut değildir. Gözenek ve kılcal boşluklardaki su oranı çok önemlidir. Genellikle su içeriği kömürleşme derecesi yükseldikçe azalır. Ayrıca su muhtevası kömürlerin kalorifik değerlerini düşüren faktörlerden biridir. Çizelge 8.2. Türk linyitlerinin elemental analizleri içermektedir [103].

Çizelge 8.2.Bazı Türk linyitlerinin elemantel analizleri

Yeri	% C	% H	% N	% O	% S
Tunçbilek(açık işletme)	74-75	5.4-5.7	2.0-2.3	15-17	1.1-1.7
Tunçbilek(kapalı işletme)	76.5	5.8	2.5	13.8	1.5
Soma(açık işletme)	65.0-66.0	5.2	1.0	27.0	1.0
Soma (kapalı işletme)	70.0-72.0	5.3-5.5	2.0-2.3	20.0-22.5	1.5-1.7
Seyitömer (açık işletme)	70.0	5.0	2.0	20.5	2.0
Dodurga (açık işletme)	76.1	4.9	2.8	14.0	2.0

Kül, linyitin yanmasından arta kalan mineral maddelerden ibarettir.Bitkilerin kompozisyonuna giren CaO, K₂O, N₂O gibi mineral maddelerin miktarı çok azdır. Külü oluşturan inorganik maddelerin en önemli kısmı, kömürü meydana getirecek

bitkisel artıkların çökelediği sulu ortamda erimiş halde bulunan tuzlardır. Kül miktarının artmasıyla ısı değeri azalmakta, buna bağlı olarak linyitlerinin özgül ağırlığı artmaktadır. Schmit kül oranının %5'ten % 50'ye kadar artmasının, özgül ağırlığın 1.7 gr/cm³ ten 2.5 gr/cm³ e kadar yükseleceğine işaret etmektedir. Türk linyitlerinin kül miktarı diğer ülkelerdeki linyitlerden oldukça yüksektir. Bazı Türk linyitlerinin su ve kül miktarları Çizelge 8.3'de verilmektedir [103].

Türkiye' de ekonomik yönden güvenli olan linyit yataklarından bazıları kalorifik değerleri göz önüne alınarak şöyle sıralanabilir:

1. 2000 Kcal/kg ve daha az kalorifik değerdeki yataklar: Kangal, Beyşehir, Elbistan ve Havza linyitleridir.
2. 2000-3000 Kcal/kg ısı değerindeki yataklar: Beypazarı, Yatağan, Demirhanlı, Seyitömer ve Saray linyitleridir.
3. 3000-4000 Kcal/kg ısı gücüne sahip yataklar: Kavacık, Çan , Harmanlı, Malkara, Erciş, ve Ağaçalı havzalarında bulunan linyitleridir.
4. 4000-5000 Kcal/kg kalorifik değerdeki yataklar: Merkezler, Mengen, Devecikonağı, Burmu, Dodurga, Balkaya, Başpınar ve Soma kömürleridir.
5. 5000 Kcal/kg ve daha fazla ısı değeri gösteren yataklar: Tunçbilek ve Gediz linyitleridir.

Çizelge 8.3. Bazı Türk linyitlerinde su ve kül miktarları

Yer	Orjinal kömürde (%)	
	Su	Kül
Tunçbilek	15.00	10.00
Soma	18.72	15.09
Elbistan	52.52	20.31
Dodurga	19.13	19.62

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada, aspir yağlı tohumu ile seyitömer linyitlerinin birlikte pirolizi sonucu, petrol eşdeğeri sentetik sıvı ürün elde edilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, aspir, linyit ve aspir-linyit karışımlarına, piroliz işlemi uygulanmış ve elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenerek, sıvı yakıt kaynağı ve kimya endüstrisi girdisi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Çalışmada öncelikle Aspir ve Linyit örneklerinde bulunan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham protein, ham selüloz ve yağ miktar gibi tayinler yapılarak örneklerin özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca hammaddelerin elementel analizi yapılmış ve ısı değeri hesaplanmıştır.

Özellikleri belirlenen aspir, linyit ve aspir-linyit karışım örneklerine, farklı piroliz koşullarında piroliz işlemi uygulanmıştır. Çalışmalar, sabit yatak reaktörde normal piroliz ortamı (statik) ortamında çeşitli piroliz koşullarında yürütülmüştür. Çalışmalarda piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, ısıtma hızı, aspir-linyit karışım oranı gibi değişkenlerin piroliz ürünlerinin verimleri üzerine etkisi belirlenmiş ve sıvı ürün verimi göz önüne alınarak en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Deneyleerde elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri yapılmış ve ısı değerleri belirlenmiştir.

Daha sonra katranlar sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılarak, fraksiyonların verimleri hesaplanmış, IR spektrumları alınmış ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramları alınarak karbon dağılımları belirlenmiştir. Ayrıca katranın benzetimli distilasyonu gerçekleştirilerek, ham petrol ve türevlerinden kerosen ve dizel yakıtla benzerliği araştırılmıştır.

9.1. Kullanılan Örneklerin Özellikleri

Aspir, compositae familyasının bir üyesidir (*Carihamus tinctorius L.*). Tohumundan yağ, çiçeklerinden boya elde edilmektedir. yağlı tohum ve boya bitkisi olarak kullanılmakta ve ticari değeri hızla artmaktadır. Aspir bitkisinin dikenli ve dikensiz tipleri bulunur. Kurağa dayanıklı ve ortalama yağ oranı % 30-45 arasında değişebilen bir yağ bitkisi olan aspir bitkisinin, tek yıllık, geniş yapraklı, sarı, kırmızı, turuncu, beyaz ve krem renklerinde çiçeklere sahip olduğu bilinmektedir.

Kullanılan Seyitömer linyitleri %70 C , %5 H , % 2 N , % 20 O , % 2 S içermektedir. Yaklaşık olarak 2000-3000 Kcal/kg ısı değerindedir.

9.2. Nem Tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, sabit tartıma getirilmiş olan saat camının üzerine, %0,2 duyarlıkta bir miktar alınarak, $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutularak işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [156].

$$\text{Nem (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_2} \right] \times 100 \quad (9.1)$$

Burada ;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

9.3. Kül Miktarı Tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C 'deki fırına konulur, fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutulur ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddelerden ~2g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı $100-105^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorblamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı ile hammaddelerin beraber tartımından kroze-kapak ağırlığı çıkartılırsa etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılır. Isıtma işlemi yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Fırın sıcaklığı, $580-600^{\circ}\text{C}$ arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg

oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [157].

$$\text{Kül (\%)} = \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \times 100 \quad (9.2).$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kül örneğin ağırlığı,(g)

9.4. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş her bir önekten ayrı ayrı 0,1 mg duyarlılıkta ~1 g tartılır. Kroze kapağı örtülerek 950°C ± 20°C'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı tayini aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [158].

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] - M \times 100 \quad (9.3)$$

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem (%)’si

9.5. Hammaddenin Pirolizi

Yapılan tüm çalışmalarda, piroliz ürünlerinin verimleri üzerine piroliz parametrelerinin etkileri ayrı ayrı laboratuvar düzeyinde incelenmiş, özellikle sıvı ürün verimini artırılması amacıyla, pirolizde ısı ve kütle aktarım sınırlamalarının ortadan kaldırılması çalışmaları irdelenmiş ve bu çalışmaların verimler üzerine etkisi belirlenmiştir.

Yapılan tüm deneylerde, değirmende öğütülen aspir tohumlarından ve Seyitömer linyitlerinden belirli miktarlarda tartılarak kullanılmıştır.

Hammaddenin piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış retort ve bu retortu çevreleyen reziztanslı, izolasyonu yapılmış fırında gerçekleştirilmiştir. Retortun çıkışı ve sıvı toplama şişeleri teflon bant sarılarak sızdırmaz bağlantı sağlanmıştır. Piroliz deney düzeneği Şekil 9.1 ve deneysel çalışma akım şeması Şekil 9.2’de gösterilmiştir

Daha önce öğütülen ve parçacık boyutu belirlenen aspir bitkisinden ve linyitten 1:1 oranında 20 g tartılarak retorta konulur. Retort fırın içerisine yerleştirilir ve diğer birimlerle bağlantı sağlanır. Kontrol panelinden istenilen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sistemin voltajı ayarlanır. piroliz istenilen sıcaklığa geldiği an 30 dakika bu sıcaklıkta beklenir, gaz çıkışı kontrol edilerek deneye son verilir.

Piroliz işlemi sonucunda, sıvı toplama şişelerinde toplanan sıvı ürün (katran) diklorometan (DCM) ile yıkanarak alınır. Diklorometan-katran çözeltisi ile suyun karışmamasından yararlanarak, ayırma hunusunda ayrılan su, mezür ile ölçülür ve su verimi hesaplanır. DCM-katran karışımının rotavaporda uzaklaştırılarak sıvı ürün verimi belirlenir. Retorta kalan katı ürün (char) tartılarak katı ürün verimi hesaplanır. Gaz verimi ise kütle denkliğinden hesaplanır. Tüm verim hesapları, kuru külsüz baz (daf) üzerinden aşağıdaki gibi yapılmıştır.

$$\text{Organik madde miktarı (OMM)} = (\text{MM} - (\text{MM} \times (\text{KY} + \text{NY}))) \quad (9.4).$$

$$\text{Su ürün verimi, SU (\%)} = ((\text{SM} - \text{NY}) / \text{OMM}) \times 100 \quad (9.5).$$

$$\text{Katı ürün verimi, CHAR (\%)} = ((\text{KM} - \text{KY}) / \text{OMM}) \times 100 \quad (9.6).$$

$$\text{Sıvı ürün verimi, KATRAN (\%)} = (\text{TM} / \text{OMM}) \times 100 \quad (9.8).$$

$$\text{Gaz ürün verimi, GAZ (\%)} = (100 - (\text{SU} + \text{CHAR} + \text{KATRAN})) \quad (9.9).$$

$$\text{Piroliz dönüşümü, DÖNÜŞÜM (\%)} = 100 - \text{CHAR}$$

Burada;

MM = madde miktarı, (g)

SM = ölçülen su miktarı, (g)

KM = katı ürün miktarı, (g)

TM = sıvı ürün miktarı, (g)

KY = kül yüzdesi, (g)

NY = nem yüzdesi

10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde birbirinden ayrı olarak aspir yağlı tohumu ve linyit piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar ve aspir yağlı tohumu – linyit karışımının birlikte pirolizi deneyleri ile elde edilen sonuçlar çizelgeler halinde verilmiştir.

Öncelikle deneylerde kullanılan aspir tohumunun ve linyit kömürlerinin nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham protein, ham selüloz ve yağ miktar tayinleri yapılarak örneğin özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca elementel analizi yapılmış ve ısı değeri hesaplanmıştır. Hammaddelerin özellikleri belirlendikten sonra, farklı koşullarda ve karışım oranlarında elde edilen piroliz deney sonuçları çizelgeler halinde verilmiştir.

Çalışmalarda piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, ısıtma hızı ve aspir/linyit karışım oranlarının piroliz ürünlerine etkisi araştırılmıştır.

10.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Öğütülmüş olan hammaddenin nem, uçucu madde, sabit karbon, kül ve yağ miktarları Çizelge 10.1’de verilmiştir.

Çizelge 10.1. Aspir bitkisi analizi

Analiz	% Ağırlık
Nem	5,7
Uçucu Madde	80,80
Sabit Karbon	11,32
Kül	2,18

Öğütülmüş linyit üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, sabit karbon, kül analiz sonuçları Çizelge 10.2’ de verilmiştir.

Çizelge 10.2. Linyit kömürünün analiz sonuçları

Analiz	% Ağırlık
Nem	11,27
Uçucu madde	27,10
Sabit karbon	24,23
Kül	37,40

10.2. Aspir pirolizi Sonuçları

Düşük ısıtma ($7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$) hızında $D_p > 1.80\text{ mm}$ parçacık boyutundaki aspir bitkisine değişik sıcaklıkta piroliz işlemi uygulanmıştır.

Çizelge 10.3. Düşük ısıtma hızında ($7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$) 400°C 'de yapılan piroliz deney sonuçları.

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 400°C Isıtma hızı: $7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ Parçacık boyutu: $D_p > 1.80\text{mm}$				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	70,23	29,77	23,34	26,38	20,51
2	71,65	28,35	22,80	28,55	20,30
Ortalama	70,94	29,06	23,07	27,46	20,41

Çizelge 10.4. Düşük ısıtma hızında ($7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$) 500°C 'de yapılan piroliz deney sonuçları.

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 500°C Isıtma hızı: 7°C/dk Parçacık boyutu: $D_p > 1.80\text{mm}$				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	73,49	26,51	20,95	22,04	30,50
2	73,60	26,40	22,25	19,87	31,48
Ortalama	73,55	26,46	21,6	20,96	30,99

Çizelge 10.5. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

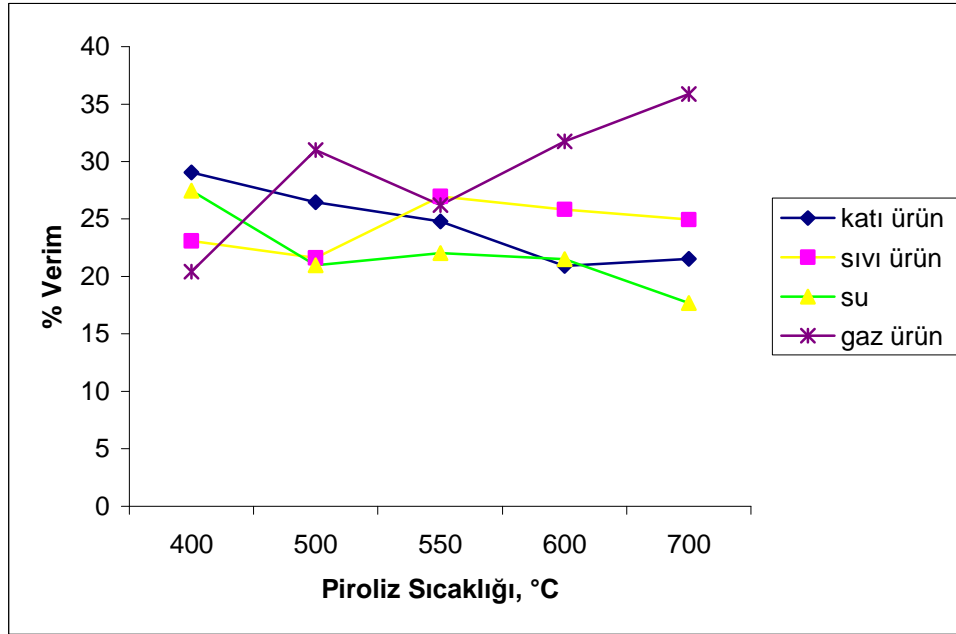
Deney No	Piroliz sıcaklığı: 550°C Isıtma hızı: 7°C/dk Parçacık boyutu: Dp >1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	73,49	26,51	24,75	19,87	28,87
2	76,96	23,04	29,20	24,20	23,56
Ortalama	75,23	24,78	26,98	22,04	26,22

Çizelge 10.6. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 600°C Isıtma hızı: 7°C/dk Parçacık boyutu: Dp >1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	78,92	21,08	23,66	18,78	36,47
2	79,24	20,76	28,01	24,21	27,03
Ortalama	79,08	20,92	25,84	21,49	31,75

Çizelge 10.7. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 700 °C Isıtma hızı: 7°C/dk Parçacık boyutu: $D_p > 1.80\text{mm}$				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	78,48	21,52	24,90	17,69	35,89
Ortalama	78,48	21,52	24,90	17,69	35,89



Şekil 10.1. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklığında elde edilen ürün dağılımları.

Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 8.1’deki gibidir. Verilerden de görüldüğü gibi, piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünde de artış gözlenmiş, 400°C’de %70,94 olan piroliz dönüşümü 5500°C’de %75,23’e, 700°C’de ise %78,48’e yükselmiştir. Sıvı ürün ise 400°C

piroliz sıcaklığında %23,07 iken piroliz sıcaklığı 550°C'ye yükseltildiğinde en yüksek değer olan %26,98'e ulaşılmıştır. Piroliz sıcaklığının daha da artırılması ile 600°C'da %25,84 değerine düşmüş, son olarak sıcaklığın 700°C'a yükseltilmesiyle %24,90 değerine düşmüştür. Grafikte piroliz sıcaklığının artırılmasıyla özellikle gaz ürün veriminde artış açıkça görülmektedir.

Çizelge 10.8. Yüksek ısıtma hızında (40 °C/dk) 400°C'de yapılan piroliz deney sonuçları.

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 400°C				
	Isıtma hızı: 40°C/dk				
	Parçacık boyutu: Dp >1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	79,14	20,86	29,31	18,78	31,05
2	79,03	20,97	27,57	18,78	32,68
Ortalama	79,08	20,92	28,44	18,78	31,86

Çizelge 10.9. Yüksek ısıtma hızında (40 °C/dk) 500°C'de yapılan piroliz deney sonuçları.

Deney No	Piroliz sıcaklığı:500°C				
	Isıtma hızı: 40 °C/dk				
	Parçacık boyutu: Dp >1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	80	20	28,33	19,86	31,81
2	79,46	20,54	25,18	17,70	36,58
3	79,79	20,21	23,56	17,69	38,54
ortalama	79,75	20,25	25,69	18,42	35,64

Çizelge 10.10. Yüksek ısıtma hızında (40 °C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deney sonuçları.

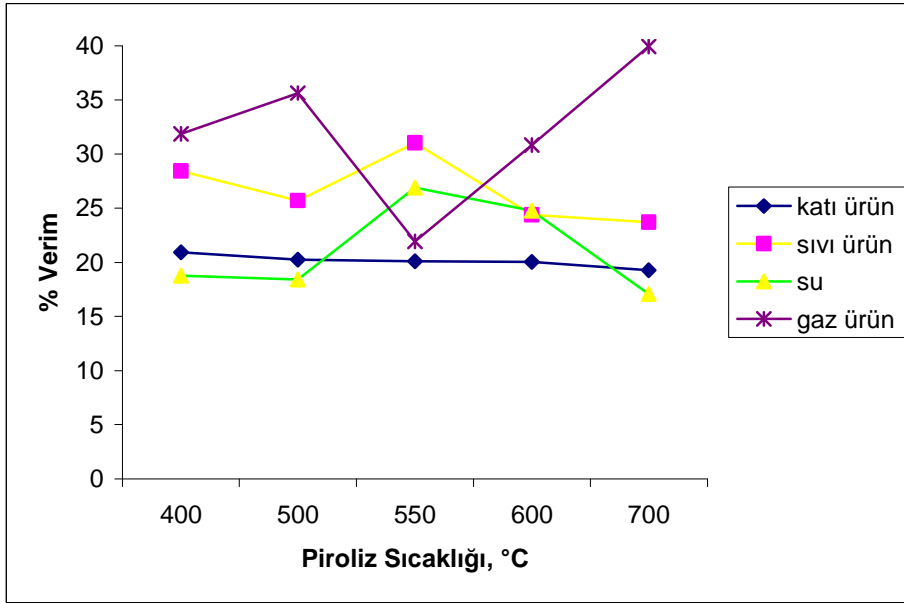
Deney No	Piroliz sıcaklığı:550°C				
	Isıtma hızı: 40°C/dk				
Parçacık boyutu: Dp >1.80mm					
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	79,57	20,43	29,42	29,64	20,52
2	80,22	19,78	32,67	24,21	23,34
Ortalama	79,89	20,11	31,04	26,92	21,93

Çizelge 10.11. Yüksek ısıtma hızında (40 °C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları.

Deney No	Piroliz sıcaklığı:600°C				
	Isıtma hızı: 40°C/dk				
Parçacık boyutu: Dp >1.80mm					
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	80	20	28,22	25,29	26,49
2	79,9	20,1	20,52	24,21	35,17
Ortalama	79,95	20,05	24,37	24,75	30,83

Çizelge 10.12. Yüksek ısıtma hızında (40 °C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları.

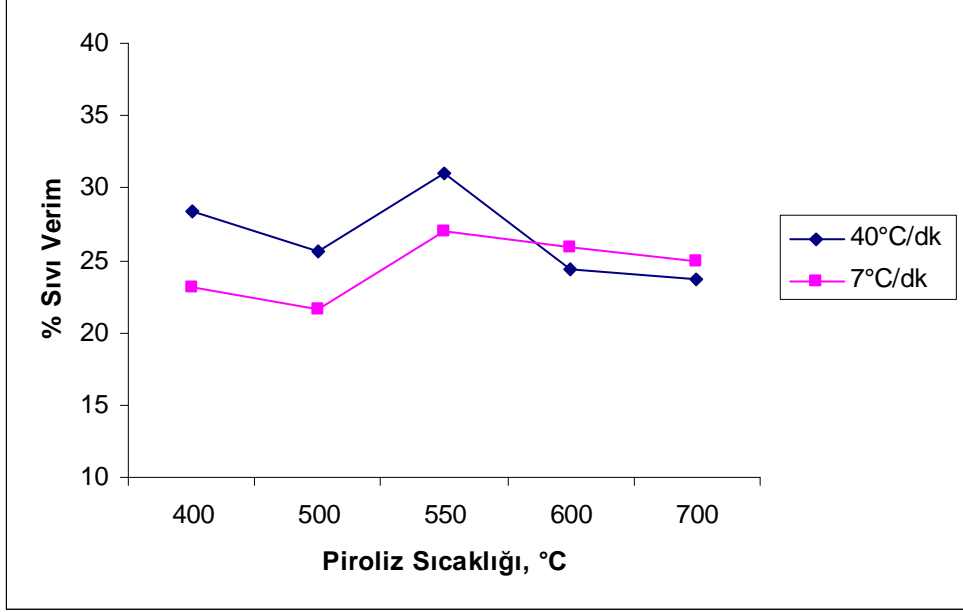
Deney No	Piroliz sıcaklığı: 700°C Isıtma hızı: 40°C/dk Parçacık boyutu: $D_p > 1.80\text{mm}$				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	80,48	19,52	21,49	16,52	42,47
2	80,98	19,02	25,89	17,69	37,4
Ortalama	80,73	19,27	23,69	17,1	39,94



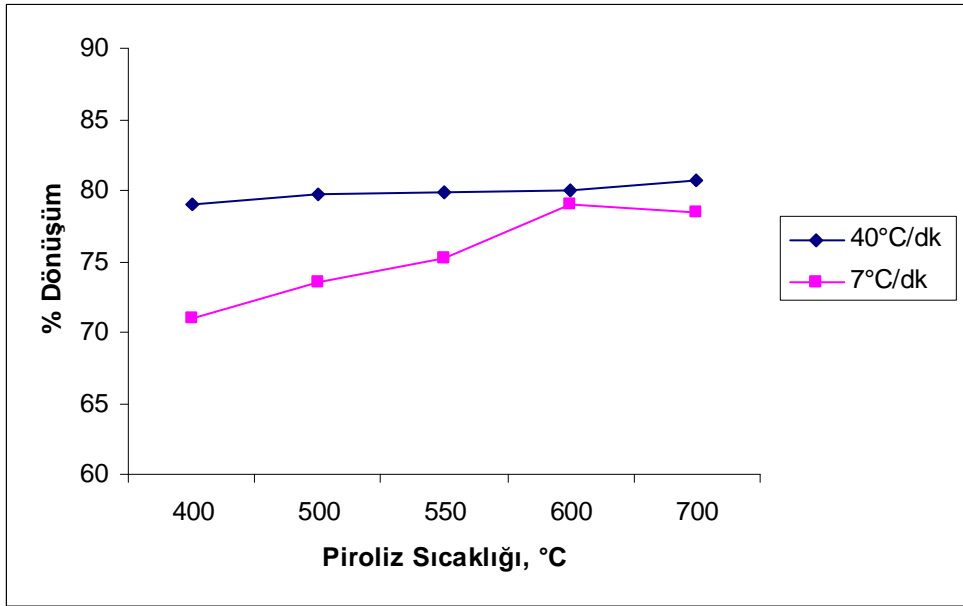
Şekil 10.2. Yüksek ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklığında elde edilen ürün dağılımları.

Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk), farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sonuçlar incelendiğinde, düşük ısıtma hızında olduğu gibi, piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte, piroliz dönüşümünde bir artış gözlenmiş ve 400°C’de %79,08 olan piroliz dönüşümü, 550°C’de %79,89’a, 700°C’de ise %80,73’e yükselmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi %31,04 ile yine 550°C’de elde edilmiştir. Piroliz

sıcaklığının artmasıyla, sıvı ürün veriminde bir azalma, buna karşılık gaz ürün veriminde bir artış gözlenmiştir. Piroliz sıcaklığı 700°C'ye çıkarıldığında sıvı ürün verimi %23,69 olarak elde edilmiştir; buna karşılık 550°C'de %21,93 olan gaz ürün verimi 700°C'de %39,94'e yükselmiştir. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 10.3'de verilmiştir.



Şekil 10.3. Farklı ısıtma hızlarında piroliz sıcaklığına bağlı olarak sıvı ürün veriminin değişimi.



Şekil 10.4. Farklı ısıtma hızlarında piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşüm veriminin değişimi.

Şekil 10.3'e bakıldığı zaman en iyi sıvı ürün verimi 550°C sıcaklık ve 40°C/dk ısıtma hızında ulaştığı görülmüştür.

Şekil 10.4'e bakıldığında ise en iyi piroliz dönüşüm olarak 40°C/dk ısıtma hızında gerçekleştiği görülmüştür

Parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine etkisini araştırmak amacıyla düşük ısıtma hızında ve 1,80mm>Dp>1,25mm parçacık boyutunda, farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanmıştır.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 10.13-10.16'da verilmiştir.

Çizelge 10.13. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 500°C'de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 500 °C				
	Isıtma hızı: 7 °C/dk				
Parçacık boyutu: 1,80mm>Dp>1,25mm					
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	80,22	19,78	34,95	20,95	24,32
2	80	20	29,85	17,69	32,46
Ortalama	79,24	20,76	30,12	17,69	31,43

Çizelge 10.14. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 550°C'de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 550 °C				
	Isıtma hızı: 7 °C/dk				
Parçacık boyutu: 1,80mm>Dp>1,25mm					
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	80	20	31,85	17,69	30,46
Ortalama	80	20	31,85	17,69	30,46

Çizelge 10.15. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

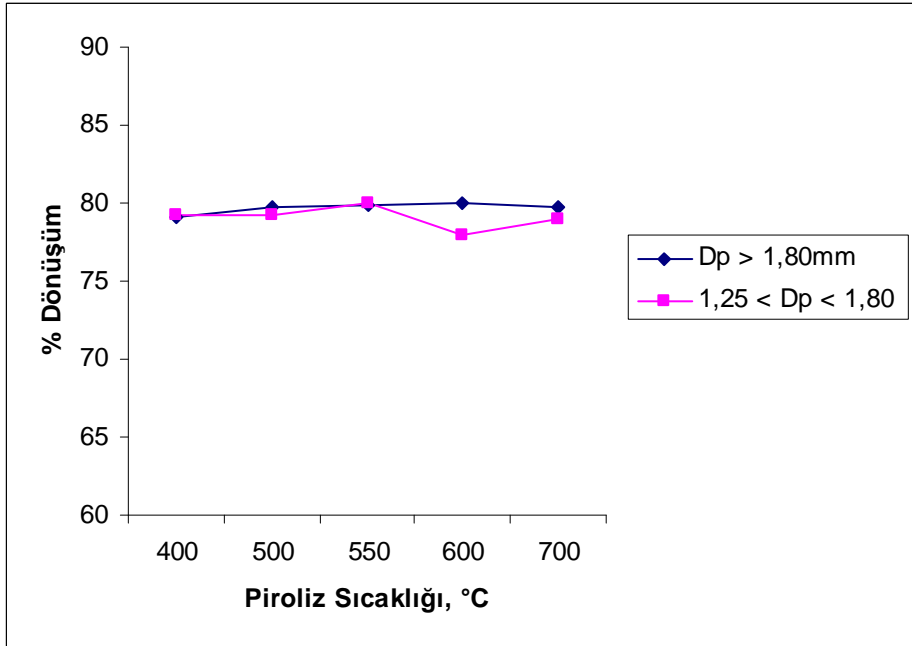
Deney No	Piroliz sıcaklığı: 600°C				
	Isıtma hızı: 7 °C/dk				
Parçacık boyutu: 1,80mm>Dp>1,25mm					
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	77,94	22,06	31,16	18,78	28,01
Ortalama	77,94	22,06	31,16	18,78	28,01

Çizelge 10.16. Düşük ısıtma hızında (7 °C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

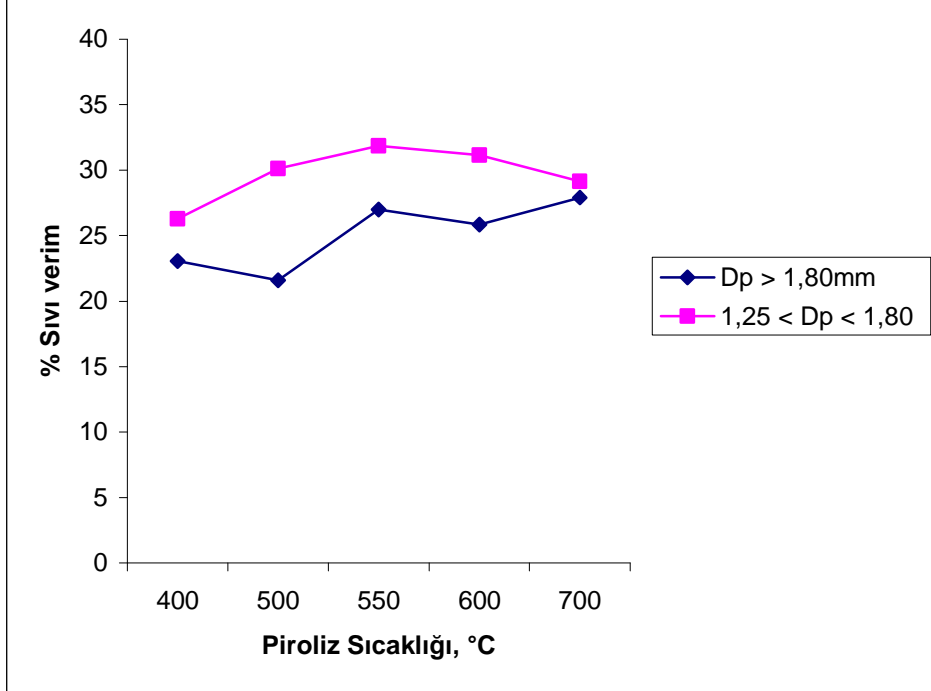
Deney No	Piroliz sıcaklığı: 700°C				
	Isıtma hızı: 7°C/dk				
Parçacık boyutu: 1,80mm>Dp>1,25mm					
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	78,92	21,08	29,16	17,69	32,07
Ortalama	78,92	21,08	29,16	17,69	32,07

Şekil 10.5’te farklı parçacık boyutlarında piroliz sıcaklığına bağlı olarak elde edilen piroliz dönüşümleri grafiğe geçirilmiştir. Düşük ısıtma hızında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde parçacık boyutunun artmasıyla piroliz dönüşümünde düşük oranda bir artış gözlenmiştir. Şekil 10.6’da ise farklı parçacık boyutunda piroliz sıcaklığına bağlı olarak sıvı ürün veriminin değişimi grafiğe geçirilmiştir. Düşük ısıtma hızında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde parçacık boyutunun artmasıyla sıvı ürün veriminde artış gözlenmiştir. $D_p > 1,80\text{mm}$ parçacık boyutunda en yüksek sıvı ürün verimi %26.98 iken, $1,25\text{ mm} < D_p < 1,80$

mm parçacık boyutunda elde edilen en yüksek sıvı ürün verimi %31.85 olarak elde edilmiştir.



Şekil 10.5. Farklı parçacık boyutunda piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşüm veriminin değişimi.



Şekil 10.6. Farklı parçacık boyutunda piroliz sıcaklığına bağlı olarak sıvı ürün veriminin değişimi.

Sonuç olarak sabit yatak reaktörde, yavaş piroliz koşullarında statik ortamda yapılan çalışmalar sonucunda 550°C sıcaklıkta, yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) ve 1,25 mm < Dp < 1,80 mm parçacık boyutunda yüksek sıvı ürün verimleri elde edilmiştir.

10.3. Linyit pirolizi Sonuçları

Piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının ve partikül boyutunun ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla sabit yatak reaktörde düşük ısıtma hızında (7 °C/dk), 2,36>dp>1.70 mm parçacık boyutlu örneğe, 400, 500, 600 ve 700 °C, 1,0>dp>0,5 mm parçacık boyutlu örneğe, 500, 550, 600, 700 °C , yüksek ısıtma hızında 40 °C/dk, 2,36>dp >1.70 mm parçacık boyutlu örneğe, 400, 500 °C, 1,0>dp>0,5mm parçacık boyutlu örneğe 500, 550, 600, 700 °C sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanmıştır. Deney sonucunda elde edilen ürün dağılımları Çizelge 10.17 ve 10.30' a kadar olan çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 10.17. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 400°C' de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 400 °C Isıtma hızı: 7°C/dk Parçacık boyutu: 2,36>dp >1.70mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	33,72	66,28	6,82	1,36	25,54
2	34,31	65,69	6,24	1,36	26,71
Ortalama	34,01	65,99	6,53	1,36	26,13

Çizelge 10.18. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 500 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: 2,36>dp >1.70mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	40,16	59,84	6,82	1,36	31,97
2	44,64	58,36	6,36	5,26	30,02
Ortalama	42,40	59,10	6,59	3,31	30,99

Çizelge 10.19. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı:600 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: 2,36>dp >1.70mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	44,64	55,36	5,70	5,26	37,67
2	45,22	54,78	5,19	3,31	36,72
Ortalama	44,93	55,07	5,45	4,29	34,20

Çizelge 10.20. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 700 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: 2,36>dp >1.70mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	46,98	53,02	4,77	1,36	40,84
2	49,32	50,68	4,90	3,31	41,11
Ortalama	48,15	51,85	4,84	2,34	40,98

Çizelge 10.21. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 400°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 400 °C Isıtma hızı: 40 °C/dk Parçacık boyutu: : 2,36>dp >1.70mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	49,90	50,10	6,04	3,31	40,55
Ortalama	49,90	50,10	6,04	3,31	40,55

Çizelge 10.22. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 500 °C Isıtma hızı: 40 °C/dk Parçacık boyutu: 2,36>dp >1.70mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	49,90	50,10	4,94	1,36	43,60
2	53,02	46,98	4,57	5,26	43,19
Ortalama	51,46	48,54	4,76	3,31	43,40

Çizelge 10.23. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 500 °C Isıtma hızı: 7°C/dk Parçacık boyutu: : 1,0>dp>0,5				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	36,45	63,55	9,16	1,36	25,93
2	32,36	67,64	9,36	1,36	21,64
Ortalama	34,41	65,60	9,26	1,36	23,79

Çizelge 10.24. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: : 1,0>dp>0,5				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	38,01	61,99	7,80	1,36	28,85
2	40,16	59,84	8,77	3,31	28,07
Ortalama	39,09	60,92	8,29	2,34	28,46

Çizelge 10.25. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 600 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: : 1,0>dp>0,5				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	41,72	58,28	5,26	1,36	35,09
2	41,33	58,67	5,46	1,36	34,50
Ortalama	41,53	58,48	5,36	1,36	34,80

Çizelge 10.26. Düşük ısıtma hızında (7°C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 700 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: : 1,0>dp>0,5				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	45,61	54,39	5,46	1,36	38,79
2	46,00	54,00	4,48	1,36	40,16
Ortalama	45,81	54,20	4,97	1,36	39,48

Çizelge 10.27. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 500°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 500 °C Isıtma hızı: 40 °C/dk Parçacık boyutu: 1,0>dp>0,5				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	46,00	54,00	11,50	1,36	33,15
2	38,01	50,29	10,33	1,36	38,01
Ortalama	42,01	52,15	10,92	1,36	35,58

Çizelge 10.28. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 550°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 40 °C/dk Parçacık boyutu: 1,0mm>Dp>0,5mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	55,17	46,83	9,89	3,31	29,63
2	49,12	52,88	9,11	1,36	36,65
Ortalama	52,15	49,86	9,50	2,34	33,14

Çizelge 10.29. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 600°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 600 °C Isıtma hızı: 40 °C/dk Parçacık boyutu: 1,0mm>Dp>0,5mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	49,32	49,68	8,58	1,36	40,38
2	50,88	48,12	8,19	1,36	42,33
Ortalama	50,10	48,90	8,39	1,36	41,36

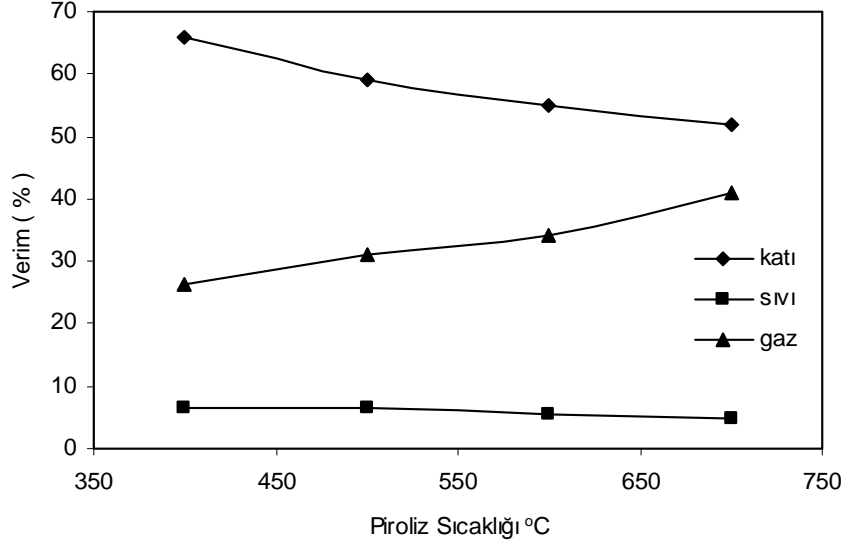
Çizelge 10.30. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dk) 700°C’de yapılan piroliz deney sonuçları

Deney No	Piroliz sıcaklığı: 700 °C Isıtma hızı: 40 °C/dk Parçacık boyutu: 1,0mm>Dp>0,5mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
1	52,63	47,37	7,55	1,36	43,72
2	51,46	48,54	7,80	1,36	42,30
Ortalama	52,04	47,96	7,68	1,36	43,01

Linyit kömürü pirolizinde, piroliz sıcaklığı, piroliz reaksiyonlan yürüyüşünü belirleyen en önemli etkenlerden biridir. Genel olarak, kömürün pirolizi yaklaşık 350 °C’de başlar ve 900 °C’a kadar olan sıcaklıklarda devam eder. Bu nedenle, çalışmalar 400-700 °C piroliz sıcaklığı aralığında yürütülmüş ve sonuçlar irdelenmiştir.

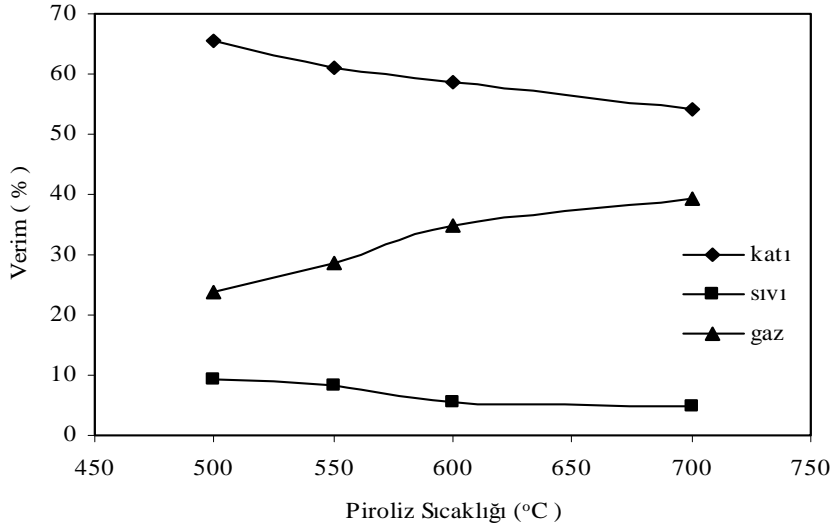
Ayrıca pirolizde ısıtma hızı, pirolizde ısı transfer ve kütle transfer hızını denetleyen bir diğer etkin parametredir. Geleneksel yavaş piroliz koşulları içerisinde 7 ve 40 °C/dk olmak üzere İki farklı ısıtma hızında çalışmalar yürütülmüş ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir.

2,36> Dp >1.70 mm parçacık boyutunda ve düşük ısıtma hızında (7°C/dk) elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 6.1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda da görüldüğü gibi, piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünde de artış gözlenmiş, 400°C’de %34,01 olan piroliz dönüşümü 600°C’de %44,93’e, 700°C’de ise %43,15’e yükselmiştir. Sıvı ürün ise 400°C piroliz sıcaklığında %6,53 iken piroliz sıcaklığı 500°C’ye yükseltildiğinde en yüksek değer olan %6,59’a ulaşılmıştır. Piroliz sıcaklığının daha da arttırılması ile 600°C’de %5,45 değerine düşmüş, son olarak sıcaklığın 700°C’a yükseltilmesiyle %4,84 değerine düşmüştür. Grafikte piroliz sıcaklığının arttırılmasıyla özellikle gaz ürün veriminde artış açıkça görülmektedir.



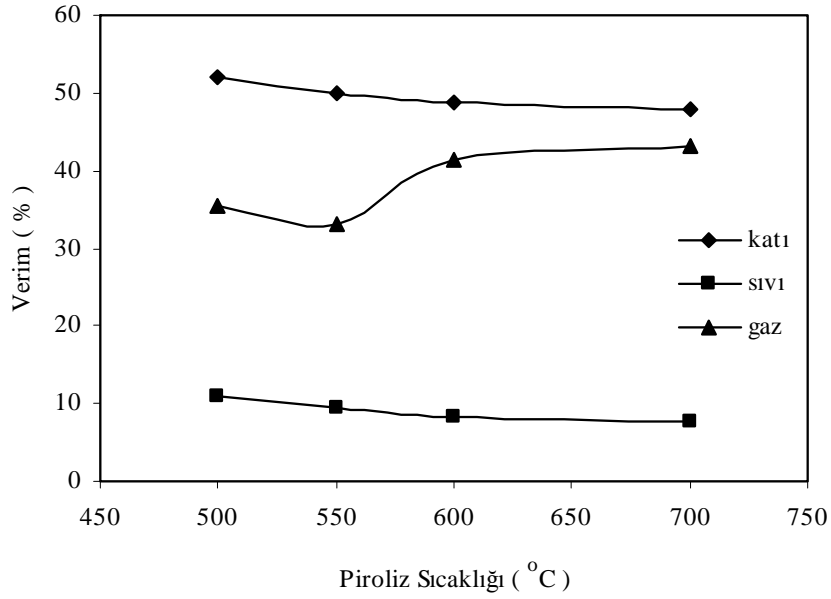
Şekil 10.7. $1,0 > D_p > 1,70$ mm parçacık boyutunda ve düşük ısıtma hızında ($7^\circ\text{C}/\text{dk}$) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri

$1,0 > D_p > 0,5$ mm parçacık boyutunda ve düşük ısıtma hızında ($7^\circ\text{C}/\text{dk}$) elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 10.7 'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda da görüldüğü gibi, piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünde de artış gözlenmiş, 500°C 'de %34,41 olan piroliz dönüşümü 550°C 'de %39,09, 600°C 'de %41,53, 700°C 'de ise %45,8'e yükselmiştir. Sıvı ürün ise 500°C piroliz sıcaklığında en yüksek değer olan %9,26'ya ulaşmıştır. Piroliz sıcaklığının arttırılması ile 550°C 'de %8,29'a, 600°C 'de %5,36 değerine düşmüş, son olarak sıcaklığın 700°C 'a yükseltilmesiyle %4,97 değerine düşmüştür. Grafikte piroliz sıcaklığının arttırılmasıyla özellikle gaz ürün veriminde artış açıkça görülmektedir.



Şekil 10.8. $1,0 > dp > 0,5$ mm parçacık boyutundaki ve düşük ısıtma hızında ($7^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri

$1,0 > D_p > 0,5$ mm parçacık boyutunda ve yüksek ısıtma hızında ($40^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 6.4'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz sıcaklığının artmasıyla piroliz dönüşümünde 550°C 'ye kadar artış gözlenmiş, sıcaklık daha da arttırıldığında dönüşümde belirgin bir artış görülmemiştir. 500°C %42,01 olan piroliz dönüşümü 550°C 'de %52,15'e yükselmiş, 700°C 'de ise %52,04'e düşmüştür. Yüksek ısıtma hızında ($40^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) en yüksek sıvı ürün verimi %10,92 ile yine 500°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. $1,0 > D_p > 0,5$ mm parçacık boyutunda, yüksek ısıtma ($40^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) ve düşük ısıtma ($7^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) elde edilen sonuçlar birlikte incelendiğinde 500°C piroliz sıcaklığında ve $7^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında piroliz dönüşümü %34,41 iken $40^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında %42,01'e ulaştığı görülmüştür. Buna paralel olarak sıvı ürün veriminde bir artış gözlemlenmiş %9,26 olan sıvı ürün verimi %10,92'ye yükselmiştir.



Şekil 10.9. $1,0 > dp > 0,5$ mm parçacık boyutundaki ve düşük ısıtma hızında ($40^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi $1,0 > dp > 0,5$ mm boyutunda farklı piroliz sıcaklığında yüksek ısıtma hızında, düşük ısıtma hızına göre yüksek piroliz dönüşümüyle birlikte yüksek sıvı ürün verimi gözlenmiştir.

Sonuç olarak sabit yatak reaktörde yavaş piroliz koşullarında statik ortamında yapılan çalışmalar sonucunda $1,0 > dp > 0,5$ mm boyutunda yüksek ısıtma hızında ($40^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) ve 500°C piroliz sıcaklığında en yüksek sıvı ürün verimi %10,92 olarak elde edilmiştir.

10.4. Aspir Linyit Karışımının Birlikte piroliz Sonuçları

Isıtma hızının ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla sabit yatak reaktörde Aspir yağlı tohumu – linyit karışımları düşük ve yüksek ısıtma hızlarında birlikte piroliz edilmiştir. Çizelge 10.31 den çizelge 10.44 e kadar, Aspir yağlı tohumu – linyit kömürü karışımları deney verileri sunulmuştur.

Çizelge 10.31. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %10 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%10 Aspir Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 82	41	58	8.4	1.4	32.2
EG 84	43.5	56.46	12.9	0.5	30.14
EG 85	42	57.91	11.10	1.3	29.69
Ortalama	42.16	57.45	10.8	1.06	30.67

Çizelge 10.32. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %33 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%33 Aspir Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 60	60.4	39.5	14.8	16.3	29.4
Ortalama	60.4	39.5	14.8	16.3	29.4

Çizelge 10.33. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %33 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%33 Aspir Piroliz sıcaklığı: 500 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 69	50.6	49.3	12.1	9.2	29.4
EG 70	50.0	50.0	13.9	10.1	25.9
Ortalama	50.3	49.65	13	9.65	27.65

Çizelge 10.34. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %33 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%33 Aspir Piroliz sıcaklığı: 450 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 79	49	51	13	14.2	21.8
EG 80	49	51	11	3.9	34.1
Ortalama	49	51	12	9.05	27.95

Çizelge 10.35. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %50 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%50 Aspir Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 61	60.6	39.3	19.7	13.2	27.8
EG 62	61	38.9	19.6	11.8	29.7
	60.8	39.1	19.65	12.5	28.75

Çizelge 10.36. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %50 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%50 Aspir Piroliz sıcaklığı: 500 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 67	59.2	40.7	20.2	9	30.1
EG 68	58.2	41.7	15.5	14.6	28.2
Ortalama	58.7	41.2	17.85	11.8	29.15

Çizelge 10.37. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %50 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%50 Aspir Piroliz sıcaklığı: 450 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 72	56.9	43.10	13.59	6	37.31
EG 73	57.31	42.68	16.24	9	32.08
EG 74	43.38	56.61	12.1	5.5	25.79
Ortalama	52.53	47.46	13.97	6.833	31.72

Çizelge 10.38. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %66 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%66 Aspir Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 63	68.3	31.6	24.3	17.5	26.6
EG 64	66.2	33.7	23.4	17.5	25.4
EG 65	65.8	34.1	21.8	20.9	23.2
EG 66	66.1	33.8	10.4	12.4	43.4
Ortalama	66.6	33.3	19.97	17.07	29.65

Çizelge 10.39. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %66 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%66 Aspir Piroliz sıcaklığı: 500 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 75	66	34	22.1	15.1	50.1
EG 76	64	36	19.2	17.5	33.5
Ortalama	65	35	20.65	16.3	41.8

Çizelge 10.40. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %66 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%66 Aspir Piroliz sıcaklığı: 450 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 77	63	37	19	20.9	23.1
EG 78	60	40	15	5.6	39.4
Ortalama	61.5	38.5	17	13.25	31.25

Çizelge 10.41. Düşük ısıtma hızında (7°C/dak.) yapılan %90 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%90 Aspir Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 7 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 83	66.3	33.7	33.1	15.61	17.59
EG 86	73.2	26.7	35.7	15.55	22.05
Ortalama	69.75	30.2	34.4	15.58	19.82

Bu grup çalışmada ısıtma hızı 7°C/dak olarak seçilmiş ve 450, 500 ve 550 °C piroliz sıcaklığında farklı karışım oranlarında deneyler yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda en uygun karışım oranı %90 (aspir yüzdesi) olarak belirlenmiştir. Yapılan bu grup deneyler sonucunda en uygun piroliz sıcaklığı olan 550 °C de en yüksek sıvı ürün verimi 34.4% olarak belirlenmiştir.

Çizelge 10.42. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dak.) yapılan %33 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%33 Aspir Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 40 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 51	62.8	37.1	15.3	10.1	37.5
EG 52	61.2	38.7	15.4	8.1	37.8
Ortalama	62	37.9	15.35	9.1	37.65

Çizelge 10.43. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dak.) yapılan %50 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%50 Aspir Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 40 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 50	69	30.27	15.8	16.9	37.03
EG 55	68.2	31.7	18.4	13.7	36.2
EG 57	67	33	18.8	12.8	35.4
Ortalama	68.06	31.65	17.66	14.46	36.21

Çizelge 10.44. Yüksek ısıtma hızında (40°C/dak.) yapılan %66 aspir birlikte piroliz deney sonuçları

Deney No	%66 Aspir Piroliz sıcaklığı: 550 °C Isıtma hızı: 40 °C/dk Parçacık boyutu: Linyit 1,0mm>Dp>0,5mm Aspir 1.25mm>Dp>1.80mm				
	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Toplanan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
EG 53	73.4	26.5	22.3	11.6	39.6
EG 54	72.5	27.4	23.9	9.9	38.8
Ortalama	72.95	26.95	23.1	10.75	39.2

Yüksek ısıtma hızında yapılan deneyler sonucunda ısıtma hızları açısından (7-40 °C/dak) elde edilen sonuçlar kıyaslandığında ise 40 °C/dak yapılan deneylerde, her bir karışım oranı için elde edilen piroliz dönüşümü ve sıvı ürün verimlerinin 7°C/dak elde edilen deneysel sonuçlarla uyum içerisinde ancak daha düşük olduğu belirlenmiştir.

11. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Eskişehir yöresinden temin edilen aspir yağlı tohumları ve Türkiye Kömür İşletmeleri, Seyitömer Bölge Müdürlüğü tesislerinden, Termik Santral Kazanlarına beslenen besleyicilerden alınan linyit kömürleri, sabit yatakta reaktörde farklı biyokütle/ katı fosil yakıt oranlarında ve farklı piroliz koşullarında (piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve parçacık boyutu) pirolizi gerçekleştirilerek pirolize ve birlikte pirolize etki eden parametreler araştırılmıştır ve en uygun piroliz koşulları belirlenmiştir.

Ülkemizde üretilen linyitlerin %68'inin alt ısı değeri 2000 kcal/kg (8.4 MJ/kg) altında olan linyitlerden oluşması nedeni ile üretimin %75'lik büyük bir bölümü termik santrallarda, geri kalan kısmı ise sanayi sektöründe ve ısınma amaçlı kullanılmaktadır. Üretilen linyitlerin herhangi bir iyileştirme işlemine tabii tutulmadan piyasada rekabet edebilmesi mümkün görülmemektedir. Yapılan çalışma ile enerjide dışa bağımlılığı giderek artan ülkemizde yeni teknolojilerden piroliz yöntemi kullanılarak aspir, linyit ve linyit kömürleri ile biyokütle birlikte piroliz işlemine tabii tutulmuştur. Çalışma sonucunda elde edilen ürünlerden sıvı ürün kolaylıkla depolanabilir, taşınabilir, ölçülebilir ve daha değerli ürünlere dönüştürülebilir olması yanında, kalorifik değeri linyite göre oldukça yüksektir.

Ayrıca, fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan kükürt oksit, azot oksit, toz gibi kirletici emisyonlar ve sera etkisi yaratmasından dolayı iklim değişikliğine neden olan karbondioksit emisyonları linyitin ve biyokütlenin birlikte pirolizinin gerçekleştirilmesi ile; CO₂ gazları biyokütle tarafından kullanılmasından dolayı sera etkisi önemli ölçüde azalmaktadır. Ayrıca piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün ham maddelere oranla daha az azot ve kükürt içermekte, dolayısıyla elde edilen sıvı ürünün kullanılmasıyla azot oksit ve kükürt oksit gibi kirletici bileşenler daha aza indirilebilmekte, bununla birlikte sıvı ürün toz gibi kirletici emisyonlara yol açmamaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda aspir yağlı tohumu için en yüksek sıvı ürün verimi 1.8>dp>1.25 mm partikül boyutunda, 7°C/dak ısıtma hızında ve 550°C piroliz sıcaklığında %31.9 olarak, linyit için en yüksek sıvı ürün verimi, 500 °C piroliz sıcaklığında ve 40 °C/dak ısıtma hızında %10.9 olarak ve aspir yağlı tohumu ve linyit birlikte pirolizi için ise 550 °C piroliz sıcaklığında ve 7 °C/dak ısıtma

hızında, en uygun karışım oranı %90 (aspir yüzdesi) için %34.4 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak yapılan çalışmada, aspir yağlı tohumu-linyitin birlikte pirolizinin sıvı ürün veriminin artırılması için pirolizde etkili parametreler laboratuvar ölçeğinde incelenmiş ve en uygun koşullar ortaya konmuş, umut verici sonuçlar bulunmuştur.

Çalışmanın ileri aşamalarında piroliz işlemi uygulanarak elde edilen sıvı ürünlerin spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenerek, sıvı yakıt kaynağı ve kimya endüstrisi girdisi olarak kullanılabilirliği araştırılmalıdır. Bu amaçla aspir, linyit ve aspir-linyitin birlikte pirolizden elde edilen elde edilen sıvı ürünlerin IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmeli ve sıvı ürünün sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak alifatik, aromatik ve polar bileşiklerin dağılımı incelenmelidir. Ayrıca sıvı ürünlerin n-pentan fraksiyonlarının gaz kromatogramlarının incelenmeli ve birlikte piroliz sonucunda elde edilen gaz kromatogramı standart dizel karşılaştırılmalı ve birlikte pirolizin etkisi ortaya konmalıdır.

Ayrıca, bu bulgulardan hareketle ülkenin enerji ve kimyasal hammadde kaynağı sorunu karşısında özellikle biyokütle-kömürün birlikte pirolizinin gündeme alınması ve değerlendirilmesi, bu konudaki çalışmaların ve araştırmaların genişletilerek çok yönlü olarak sürdürülmesi gereklidir.

KAYNAKLAR

- [1] Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, *1998 Enerji Raporu*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Ankara, 128, (2000).
- [2] KULELİ, Ö. ve YENER, C., *Enerji Teknolojileri, Araştırma/Geliştirme Çalışmaları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, Ankara, 118, (1990).
- [3] KARAYİĞİT, A.İ. ve OKANDAN, E., *Konvansiyonel ve yeni enerji kaynakları ile enerji tasarrufu*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara, 118, (1990).
- [4] ALTAŞ, M., FİKRET, H., ve ÇELEBİ, E., *Türkiye enerji sektörünün gelişimi ve Arz Talep Projeksiyonları (1970-2010)*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir, 213, (1994).
- [5] CAN, M., KIRBIYIK, M. ve YAMANKARADENİZ, R., *Fosil ve Nükleer Yakıtlı Bileşik Isı-Güç Sistemlerinin Enerji Ekonomisi ve Çevre Kirliliği Açısından İncelenmesi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir, 238-234, (1994).
- [6] ONAY, Ö., *Kolza Yağlı Tohumunun Yavaşı, Hızlı ve Hidrojen Pirolyzi*, Doktora tezi, 10, (2001).
- [7] STOUTH, B.A., *Biomass Energy Profiles*, FAO Agricultural Services, Bulletin 54, (1983).
- [8] NOYAN, Ö.F., *Nükleer Güç Santrallerine Girerken Türkiye’de Kamuoyunun Bilinçlendirilmesi*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği, Ankara, **I**, 427-442, Ankara, (1997).
- [9] TÜRE, E.İ., *Temiz Enerji Kaynaklarının Türkiye’nin Enerji Planlamasındaki Yeri*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği, Ankara, **I**, 317-326, (1997).
- [10] BOCKRIS, J.O.M., ve VEZİROĞLU, T.N., *Solar Hydrogen Energy*, Macdonald Optima, London, 147, (1991).
- [11] TERZİ, Ü., ve GÜNEY, İ., *Ülkemiz Enerji Kaynaklarının Değerlendirilmesi*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Ankara, **I**, 351-364, (1997).
- [12] Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, *Enerji Raporu*, Ankara, 68, (1977).
- [13] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons Inc., New York, **11**, 995, (1980).
- [14] GÜNEŞ, M., *Fotovoltaik Sistem Sağladığı Elektrik Enerjisi ile Çalışan Bir Uygulama Sisteminin Tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 127, (1999).
- [15] DUFFIE, J.A., ve BECKMAN, W.A., *Solar Engineering of Thermal Processes*, John Walley and Sons Inc., (1991).
- [16] Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, *Enerji Raporu*, Ankara, 74, (1993).
- [17] YALÇIN, H., KOÇ, T., ve SANCAK, F.Z., *Fotovoltaik Pillerle İzmir Çamaltı Tuzlası Salamura Elektroliz Yoluyla Hidrojen ve Brom Üretimi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği, **II**, Ankara, 328-339, (1994).
- [18] OKTİT, Ş., *Fotovoltaik Güneş Pilleri ve Güç Sistemleri Dünyü Bugünü Yarını*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, **II**, Ankara, 47-62, (2000).
- [19] ÖZDEN, H., *Umut Enerjisi Güneş*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, **II**, Ankara, 21-34, (2000).

- [20] BABADAĞLI, T. ve ALKAN, H., *Türkiye'deki Potansiyel Jeotermal ve Rüzgar Enerjisinin Bölgesel Kullanım Olanaklarının İncelenmesi ve Kıyaslanması*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, **1**, İzmir, 182-186, (2000).
- [21] ÇALIŞKAN, M., *Rüzgar Enerji Potansiyelinin Belirlenmesi ve Uygulama Örneği*, Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, **II**, Ankara, 149-160, (2000).
- [22] MENDİLCİOĞLU, M., *Enerjinin Tasarruflu Kullanılması, Rüzgar ve Güneş Enerjileri ve Türkiye'de Uygulamalar*, Elektrik-Elektronik-Bilgisayar 7. Ulusal Kongresi, Ankara, (1997).
- [23] ERİŞEN, B., *Jeotermal Kaynakların Elektrik Dışı Kullanımında Gelişmeler ve Jeotermal Enerji Yasası Gereksinimi Üzerine Düşünceler*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (**4**), İzmir, 271-288, (1994).
- [24] KOÇAK, A., *Türkiye'de Jeotermal Enerji Aramaları ve Potansiyeli*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, **II**, 109-123, Ankara, (2000).
- [25] ERUL, G., *Jeotermal Enerji Kullanım Alanları ve Reenjeksiyon*, Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi, 278-290, Ankara, (2000).
- [26] AKKUŞ, M.F., *Türkiye'de Jeotermal Enerji ile Konut ve Sera Isıtılmasında Yeni Gelişmeler*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (**2**), Ankara, 177-190, (1990).
- [27] MERTOĞLU, O., MERTOĞLU, M. Ve BAŞARIR, N., *Jeotermalin Geçmişte ve Gelecekte Türkiye'deki Yeri, Önemi ve Uygulamaları*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (**1**), İzmir, 131-144, (1994).
- [28] YEAGER, K.E., *Electric Vehicles and Solar Power: Enhancing the Advantages of Electricity*, IEEE Power Engineering Review, **2**, 10 (1992).
- [29] ALTAN, M., ve YÖRÜKOĞULLARI, E., *Hidrojen-Zeolit Sisteminin Enerji Teknolojisindeki Önemi*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, **II**, Ankara, 99-108, (1997).
- [30] Türkiye 1. Enerji Şurası, *Alt Komisyon Raporları I ve II*, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, İstanbul, (1998).
- [31] TÜRE, E., *Elektrik Enerjisi Depolamanın Önemi ve Yeni Gelişmeler*, Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi, Ankara, 269-277, (2000).
- [32] ÜLTANIR, Ö.M., *Hidrojen Enerjisi ve Türkiye'de Hidrojene Geçiş Sorunları*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (**1**), İzmir, 549-563, (1994).
- [33] TÜRE, S., ÖZDOĞAN, S. ve SAYGIN, Ö., *Biyokütleden Enerji Üretimi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (**1**), İzmir, 486-493, (1994).
- [34] STOUT, B.A., *Biomass Energy Profiles*, FAO Agricultural Services, Bulletin 54, (1983).
- [35] SHARMA, R.K., ve BAKSHI, N.N., *Catalytic Upgrading of Biomass-Derived Oils to Transportation Fuels and Chemicals*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, **69**, 1071-1081, (1991).
- [36] YAKAR, N. ve BİLGE, E., *Genel Botanik*, 230, (1996).
- [37] DEMİRBAŞ, A., *Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals*, Energy Conversion & Management, **42**, 1357-1378, (2001).

- [38] PROBSTEIN, R.F., ve HICKS, E.R., *Synthetic Fuels*, Mc Graw Hill Book Company, 490, (1982).
- [39] WEREKO-BROBBY, C.Y., ve HAGAN, E.B., *Biomass Conversion and Technology*, John Wiley and Sons, Sussex, 203, (1996).
- [40] COLOMBO, V., *Energy and The Future of Biomass, Biomass for Energy and Industry*, 5th E.C. Conference, Elsevier Science Publishers, London and New York, 21-37, (1990).
- [41] BARRIER, J.W., ve BULLS, M.M., *Feedstocs Avability of Biomass and Wastes, Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*, American Chemical Society, Washington D.C., 410-421, (1992).
- [42] SOFER, S.S., ve ZABORSKY, O.R., *Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels*, Plenum Press, Newyork and London, 411, (1981).
- [43] DONALD, L.D., *Agricultural Waste, Crop Residue, Biomass Handbook*, Gordon Breach Science Publishers, Amsterdam, 142-147, (1989).
- [44] STREHLER, A. ve STÜTZLE, W., *Biomass Residues, Biomass-Regenable Energy*, D.O., Hall and R.P., Overend (Eds.), John Wiley Sons, (1987).
- [45] MILLER, D.C., ve EISENHAVER, R.A., *In CRC Handbook of Processing and Utulization in Agriculture*, Chemical Rubber Company Press. Boca Raton, FL, 2, 691, (1982).
- [46] MARVIN, O.B., *New Crops for Chemicals and Materials*, Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 107-114, (1989).
- [47] ZERBE, J., *Forest Residuals, The Universal Energy Source*, Proceedings of the Southern Biomass Conference, USA, (1988).
- [48] EOFF, K.M., ve SMITH, W.H., *Solid Fuels*, Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 563-578, (1989).
- [49] CLIFF, E.P., *Prepared for the National Comission on Materials Policy, Timber: The Renewable Materials*, 3-6, (1973).
- [50] KLASS, D.L., *Energy From Biomass and Wastes*, Institute of Gas Technology, Washington, D.C., 29-38, (1978).
- [51] CAMBEL, I., *Biomass Catalysts and Liquid Fuels*, Technomic Publishing Co. Inc., Pennsylvania, (1983).
- [52] AKSOY, A.Ş. ve ACAROĞLU, M., *Biyomastan Enerji Eldesinde Yeni Bir Enerji Bitkisi ' Miscanthus Sinensis'*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 445-460, (1994).
- [53] ÖZER, Z., *Bitkilerdeki Gizli Güç Biyokütle Enerjisi*, Bilim ve Teknik, **342**, 56-61, (1996).
- [54] *Renewable Energy World*, James&James (Science Publishers) Ltd., **3**, May-June (2000).
- [55] YAKAR, N. ve BİLGE, E., *Genel Botanik*, **488**, İstanbul, (1987).
- [56] GÜNEY, İ. ve KAKİLİ, A., *Türkiye'de primer enerji kaynaklarının değerlendirilmesi ve yeni çözümler getirilmesi*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), Ankara, 183-188, (1990).
- [57] TWIDELL, J., *New Renewable Energy Resources*, Biomass Energy, **1**, 3, 38-39, (1998).

- [58] GARG, H.P. ve DATTA, G., *Global Status on Renewable Energy*, International Workshop, Iran University of Science and Technology, 19-20 May (1998).
- [59] RAMAGE, J. Ve SCURLOCK, J., *Biomass Renewable Energy Power for a Sustainable Future*, In: Boyle G. (Eds.), Oxford: Oxford University Press, (1996).
- [60] DEMİRBAŞ, A., *biomass Energy Resources for Energy and Chemical Industry*, Energy Edu. Sci. Technol, **5**, 21-45, (2000).
- [61] GRAHMANN, K., WYMAN, C.E. and HİMMEL, M.E., *Pontential for fuels from biomass and wastes, Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*, R.M. Rowel, T.P. Schultz, R. Narayan (Eds.), Amer. Chem. Soc. Washington, D.C., **2**, 354-392, (1990).
- [62] Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, *1995 Enerji Raporu*, **68**, (1997).
- [63] TERZİ, Ü.K., GÜNEY, İ. ve OĞUZ, Y., *Biyomas Enerjisinin incelenmesi ve Bir Uygulama Çalışması: İstanbul Hekimbaşı Çöp Toplama Merkezi*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Ankara, **II**, 173-184, (2000).
- [64] PRIMENTAL, D., *Rewiev Article Biomass Energy*, Solar Energy, **30**, 1-131, (1983).
- [65] ACAROĞLU, M. ve ÜLTANIR, Ö., *Türkiye’de Biyokütle Enerji Potansiyeli ve Değerlendirmesi için Öneriler*, Türkiye 8. Enerji Kongresi Tebliğleri, Ankara, **II**, 161-171, (2000).
- [66] DEMİRBAŞ, A., *Biomass and the Other Renewable and Sustainable Energy Options for Turkey in the Twenty-First Century*, Energy Sources, **23**, 177-187, (2001).
- [67] ERDİN, E., *Atıklar Enerji Kaynağı mı?*, Türkiye 4. Enerji Kongresi Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, 59-74, (1986).
- [68] DEMİRBAŞ, A., *Biomass and the other Renewable and Sustainable Energy Options for Turkey in the Twenty First Century*, Energy Sources, **23**, 177-187, (2001).
- [69] AYBAR, E.N., *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı ‘Genel Enerji Planlaması’ Çalışmalarının İlk Sonuçları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara, 76-220, (1990).
- [70] ALİBAŞ, K. ve KUDAL, F., *Değişik Fermantasyon Şekillerindeki Biyogaz Üretimi, Fermantasyon Sıcaklığının Biyogaz Üretimine Etkisi ve Biyogaz Fermentörlerinin Enerji Kayıplarının Belirlenmesi*, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, **13**, 37-41, (1990).
- [71] GOLDSTEIN, I.S., *Chemicals and fuels from biomass: review and preview, Emerging Technologies for Materiels and Chemicals From Biomass*, American Chemical Society, Washington, D.C., 332-339, (1992).
- [72] AIN, R.K. ve SINGH, B., *Fuelwood Characteristics of Selected Indigenous Tree Species From Central India*, Bioresource Technol., **68**, 305-308, (1999).
- [73] BRIDGWATER, A.V. ve BRIDGE, S.A., *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Bridgwater, A.V. and Grassi, G. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 11, (1991).
- [74] MATTHEW, R.J., *Biomass for Energy*, Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 97-107, (1989).
- [75] KOÇKAR. Ö.M., *At Kestanesi Ekstraksiyonu ve Esin İzolasyonu*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 102, (1989).

- [76] HOFFMANN, J.J., *Arid Lands Plant as Feedstocks for Fuels and Chemicals*, CRC Crit. Rev. Plant Sci., **1**, 95-116, (1983).
- [77] AKDAĞ, A., *Kolza Yağı Metanol Transesterifikasyon Reaksiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 102, (1994).
- [78] BRIDGWATER, A.V., *Catalysis in Thermal Biomass Conversion*, Applied Catalysis, A General, **116**, 5-47, (1994).
- [79] BEENACKERS, A.A.C.M. ve BRIDGWATER, A.V., *Gasification and Pyrolysis of Biomass in Europe*, Proceeding of an International Conference of Pyrolysis and Gasification, Luxembourg, 125-155, (1989).
- [80] BRIDGWATER, A.V., *Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis Processes for Liquids*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **51**, 3-22, (1999).
- [81] HALL, DO., BARNARD, G.W. ve MASS, P.A., *Biomass Energy in Developing Countries*, Pergamon Press, Oxford, 212, (1982).
- [82] KÜÇÜK, M.M. ve DEMİRBAŞ, A., *Biomass Conversion Processes, Energy Conversion and Management*, **38**, 2, 151-165, (1997).
- [83] CORELLA, J., HERGUDO, J. ve ALDAY, F.J., *Pyrolysis and Steam Gasification of Biomass in Fluidized Beds Influence of the Type and Location of the Biomass Feeding Point on the Product Distribution*. The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, Arizona, USA, 384-398, (1988).
- [84] KROCHTA, J.M., JOYCE, S.H. ve SANDRA, J.T., *Thermochemical Conversion of Biomass with Concentrated Alkaline Solution to Organic Acids*, The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, Arizona, USA, 309, (1988).
- [85] SCHUCHARD, U. ve MATOS, F.A.P., *Liquefaction of Sugarcane Bagasse with Formate and Water*, Fuel, **61**, 106-110, (1982).
- [86] BOOCOCK, D.B.G., KALLURY, R.K. ve TIDWELL, T., *Chemistry*, 55-168, (1983).
- [87] ZAROR, C.A. ve PYLE, D.L., *The Pyrolysis of Biomass: A General Review*. Proc. Indian Acad. Sci., **5**, 269-285, (1982).
- [88] DEGLISE, X. ve MAGNE, P., *Pyrolysis and Industrial Charcoal*, Biomass: Renewable Energy, Edited by D.O. Hall and R.P. Overend, Elsevier Applied Science, London and New York, 221-235, (1987).
- [89] MARIATIS, K. ve BUEKENS, A., *Fast Pyrolysis of Biomass*, The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, Arizona, USA, 179-191, (1988).
- [90] BRIDGWATER, A.V. ve COTTAM, L.M., *Costs and Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading*, Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference, Edited by G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, London New York, 679-692, (1992).
- [91] MATTUCHI, E., GRASSI, G. ve PALZ, W., *Thermochemical Conversion of Biomass*, Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-Energy Project, Edited by E. Mattuchi, G. Grassi, W. Palz, 216-220, (1987).
- [92] BIERBACK, H., LOEFFLER, J.C., BAGUSS, L. ve KNOCHÉ, R., *The Gasification of Bark and Sludges in a Large Circulating Fluidized Bed, First Results of Pilot Plant*, in: Proc. **4** E.C. Conference Biomass for Energy and

- Industry, Elsevier, (1987).
- [93] SOLTES, E.D.J., WILEY, A.T. ve KENNYUN, S.C., *Biomass Pyrolysis-Towards an Understanding of its Versality and Potentials*, Third Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conversation, John-Wiley, Sons. Inc., 125-136, (1981).
- [94] BRIDGWATER, AV., ve PEACOCKE, G.V.C., *Fast pyrolysis Processes for Biomass*, Sustainable and Renewable Energy Reviews, **4**, 1-73, (2000).
- [95] SCOTT, D.S, ve PISKORZ. J., *The Continous Flash Pyroysis of Biomass*, Can. J. Chem. Eng, **3**,404-412, (1984).
- [96] BRIDGWATER, A.V, MEIER, D., ve RADLEIN, D., *An Overvie* of Fast Pyrolysis of Biomass*, Organic Geochemistry, **30**, 1479-1493, (1999).
- [97] EKİNCİ, E. ve OKUTAN, R, *Piroliz-düşük Sıcaklık Karbonizasyonu*, Kömür, Kural, O. (Ed.), istanbul, 632-652, (1991).
- [98] BORGUND. A.E., BARTH. T., *Effect of Base Catalysis on the product Distribution from Pyrolysis of Woody Biomass in the Presence of Water*, Organic Geochemistry, **30**, 1517-1526, (1999).
- [99] VITOLO, S., SEGGİANI, M., FREDRANİ, P., AMBROSSINI, G., ve POLITI, L, *Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils to Fuel Over Different Zeolites*, Fuel, 1147-1159, (1999).
- [100] NOKKOSMAKI, M.I., KRAUSE, A.O.I., LEPPAMAKI, E.A. ve KUOPPALA, E.T., *A Novel Test Method for Catalysts in the Treatment of Biomass Pyrolysis Oil*, Catalysis Today, **45**, 405-409, (1998).
- [101] GARCIA, L., SALVADOR, M.L., ARAUZO, J., ve BILBAO, R., *Influence of Catalyst in Weight/Biomass Flow Rate Ratio on Gas Production in Catalytic Pyrolysis of Pine Sawdust at Low Temperatures*, Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 3812-3819, (1998).
- [102] PENDORA, R.V., MEGARITIS, A., HEROD, A.A. ve KANDIYOTI, R, *A Two-Stage Fixed-Bed Reactor for Direct Hydrotreatment of Volacules from the Hydropyrolysis of Biomass: Effect of Catalyst Temperature, Pressure and catalyst Ageing Time on Product Charecteristics*, Fuel, **77**, 1715-1726, (1998).
- [103] KURAL, O., *Kömür*, Kurşit Matbaası, 975, (1991).
- [104] PRASAD, Y.S., ve BAKSHI, N.N., *Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstock part I. Effect of Process Conditions on the Performance of HZSM-5 Catalyst*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, **64**, 278-281, (1986a).
- [105] PRASAD, Y.S., ve BAKSHI, N.N., *Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstock part I.Effect of Process Conditions on the Performance of HZSM-5 Catalyst*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, **65**, 285-292, (1986b).
- [106] FURRIER, R.M. ve BAKHSI, N.N., *Catalytic Conversion of Plant Oils to Chemicals and Gasoline Range Hydrocarbons*, Energy from Biomass and Wastes XII., Neworleans, L.A., 15-19, (1988).
- [107] ÖZAKTAŞ, T., CIĞIZOĞLU, K.B. ve KARAOSMANOĞLU, F., *Alternative Diesel Fuel Study on Four Different Types of Vegetable Oils Turkish Origin*, Energy Sources, **19**, 173-181, (1997).
- [108] NWAFOR, O.M.J. ve RICE, G., *Performance of rapeseed Oil Blends in a Diesel Engine*, App. Energy, **54**, 4, 345-354, (1996).

- [109] LOWARY, T.L. ve RICHARDS, G.N., *Vacuum Pyrolysis of Bark From Pinus Panderosa*, Journal of Wood Chemistry and Technology, **8**, 393-412, (1988).
- [110] GARCIA, L., SALVADOR, M.L., ARAUZO, J., ve BILBAO, R., *Catalytic Pyrolysis of Biomass: Influence of the Catalyst Pretreatment on Gas Yields*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **58-59**, 491-501, (2001).
- [111] HORNE, P.A. ve WILLIAMS, P.T., *Influence of Temperature on The Products from The Flash Pyrolysis of Biomass*, Fuel, **75**, 1051-1059, (1996).
- [112] ZANZI, R., SJOSTROM, K. ve BJORNBO, E., *Rapid High-Temperature Pyrolysis of Biomass in a Free-Fall Reactor*, Fuel, **75**, 545-550, (1996).
- [113] LANZETTA, M., BLASI, D.C., ve BUONANNO, F., *An Experimental Investigation of Heat-Transfer Limitations in the Flash Pyrolysis of Cellulose*, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 542-552, (1997).
- [114] SAMOLADA, M.C., BALDAUF, W., ve VASALOS, I.A., *Production of a Bio-Gasoline by Upgrading Biomass Flash Pyrolysis Liquids Via Hydrogen Processing and Catalytic Cracking*, Fuel, **77**, 1667-1675, (1998).
- [115] MAGGI, R. ve DELMON, B., *Comparison Between Slow and Flash Pyrolysis Oils from Biomass*, Fuel, **73**, 671-677, (1994).
- [116] PISKORZ, J., MAJERSKI, P., RADLEIN, D., SCOTT, D.S., ve BRIDGWATER, A.V., *Fast Pyrolysis of Sweet Sorghum and Sweet Sorghum Bagasse*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **46**, 15-29, (1998).
- [117] VITOLO, S., BRESCI, B., SEGGIANI, M., ve OALLO, M.O., *Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils Over HZSM-5 Zeolite: Behaviour of the Catalyst When Used in Repeated Upgrading-Regenerating Cycles*, Fuel, **80**, 17-26, (2001).
- [118] ZABANIOTOU, A.A., KALOGIANNIS, G., KAPPAS, E., ve KARABELAS, A.J., *Olive Residue (Culm and Kernels) Rapid Pyrolysis Product Yields and Kinetics*, Biomass and Bioenergy, **18**, 411-420, (2000).
- [119] SCOTT, D.S., MAJERSKI, P., PISKORZ, J., ve RADLEIN, D., *A Second Look at Fast Pyrolysis of Biomass- the RTI Process*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **51**, 23-37, (1999).
- [120] PINDORA, P.V., MEGARITIS, A., HEROD, A.A., ve KANDIYOTI, R., *A Two Stage Fixed-bed Reactor for Direct Hydrotreatment of Volatiles from the Hydrolysis of biomass: Effect of Catalyst Temperature, Pressure and Catalyst Ageing Time on Product Characteristics*, Fuel, **77**, 1715-1726, (1998).
- [121] PINDORA, R.V., LIM, J.Y., HAWKES, J.E., LAZARO, M.J., HEROD, A.A., ve KANDIYOTI, R., Fuel, **1**, 1013, (1997).
- [122] BAKER, E.G. ve ELLIOTT, D.C., *Catalytic Hydrotreating of Biomass-Derived Oils, in Pyrolysis Oils from Biomass*, ACS Symposium series 376. eds: J. Soltes and T.A. Milne, ACS, Washington, 228, (1988).
- [123] ADJAYE, J., SHARMA, R. ve BAKSHISHI, N.N., *Upgrading of Biomass-Derived Oils to Fuels and Chemicals: the Effect of Temperature in Energy from Biomass and Waste*, D.L. Klass (Ed.), Institute of Gas Technology, Chicago, **XV**, 783, (1991).
- [124] ZAROR, C.A., HUTCHINGS, I.S., PYLE, D.L., STILES, H.N. ve KANDIYOTI, R., *Secondary Char Formation in the Catalytic Pyrolysis of Biomass*, Fuel, **64**, 990-994, (1985).
- [125] NOKKOSMAKI, M.I. KUOPPALA, E.T., LAPPAMAKI, E. A., ve

- KRAUSE, A.O.I., *Catalytic Conversion of Biomass Pyrolysis Vapours with Zinc Oxide*, *Catalysis Today*, **55**, 119-131, (2000).
- [126] PINDORA, R.V., CHATZAKIS, I.N., LIM, J.Y., HEROD, AA. DUGWELL, D.R., ve KANDIYOTI, R., *Hydropyrolysis of Sugar Cane Baggase: Effect of Sample Configuration on Bio-Oil Yields and Structure from Two Bench-Scale Reactors*, *Fuel*, **78**, 55-63, (1999).
- [127] MINKOVA, V., RAZVIGOROVA, M., BJORNBOM, E., ZANZI, R., BUDINOVA. T., ve PETROV, N., *Effect of Water Vapour and Biomass Nature on the Yield and Quality of the Pyrolysis Products from Biomass*, *Fuel Processing Technology*, **70**, 53-61, (2001).
- [128] MIYANAMI; K., FAN, L.S., FAN, L.T., ve WALAWENDER, W.P., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **55**, 317-325, (1977).
- [129] DERME, O.C., ve CRYNES, B.L., *Non-petroleum Feedstocks*, in: *Pyrolysis: Theory and Practice*, New York, Academic Press, 177-201, (1983).
- [130] SCOTT. I). S.. IMSKORZ. .!. BERGOUGNOU. M.A.. GRAHAM, R. Ve OVEREND, R.P., *The Role of Temperature in the Fast pyrolysis of Cellulose and Wood*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 8-15, (1988).
- [131] SHAFIZADEH, F., FURNEAUX, R.H., COCHRAN, T.G., SCHOLL, J.P., ve SAKAI, Y., *Production of Levoglucosan and üluçose from Pyrolysis of Cellulosic Materials*, *J.Appl.polym.*, **23**, 3525-3539, (1979).
- [132] ILIEDAHL, T., ve SJÖSTRÖM, K., *Heat Transfer Controlled Pyrolysis Kinetics of a Biomass Slab, Rod or Sphere*, *Biomass and Bioenergy*, **15**, 503-509, (1998).
- [133] DEMİRBAŞ, A., ÇAĞLAR, A., AKDENİZ, F., ve GÜLLÜ, D., *Convesion of Olive Husk lo Liquid Fuel by Pyrolysis and Calalylic Liquefaction*, *Energy Souces*, **22**, 631-639, (2000).
- [134] FERDOUS, D., DALAI, A.K., BEJ, S.K., THRING, R.W. ve BAKSHt, N.N., 2001, *Production of H2 and Medium Btu Gas Via Pyrolysis of Lignins in a Fixed-bed Reactor*, **70**, 9-26, (2001).
- [135] ONAY, Ö., BEİS, S.H., ve KOÇKAR, Ö.M., *Fast Pyrolysis of Rape Seed in a Well-s-wept Fixed-Bed Reactor*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 995-1007, (2001).
- [136] CANEL, M., MISIRLIOĞLU, Z. and SINAĞ, A., *Hydropyrolysis of a Turkish Lignite (Tunçbilek) and Effect of Temperature and Pressure on Product Distribution*, *Energy Conversion and Management*, (2004).
- [137] DONALD L. F., CLINT W. W., Jr. and James E. CLEMMER., *Pyrolysis of Mississippi Lignite in a Fixed Bed*, *Fuel*, (1988).
- [138] GIBBINS, J.R., GÖNENÇ, Z.S. and KANDIYOTI, R., *Pyrolysis and Hydropyrolysis of Coal: Comparison of Product Distributions From a Wire-Mesh and a Hot-Rod Reactor*, *Fuel*, (1988).
- [139] BALLICE, L., *Classification of Volatile Products Evolved from Temperature-Programmed Pyrolysis of Soma-Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2002).
- [140] LIAO, H., LI, B. AND ZHANG, B., *Co-Pyrolysis Of Coal With Hydrogen-Rich Gase Coal Pyrolysis Under Coke-Oven Gas And Synthesis Gas*, *Fuel*, (1998).
- [141] COLLOT, A.G., ZHUO, Y., DUGWELL, D.R., and KANDIYOTI, R., *Co-Pyrolysis and Co-Gasification of Coal and Biomass in Bench-Scale Fixed-Bed*

- and Fluidised Bed Reactors, Fuel*, (1999).
- [142] AYAZ, E., *Soma Parça Kömürlerinin Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu ile Parça Semi Kok Eldesi İmkanlarının Araştırılması*, Türkiye'de Kömür Politikaları Ve Temiz Kömür Teknolojileri Sempozyumu, Ankara, (1999).
- [143] AKÇURA, F. ve OLCAY, A., *Dört Türk Kömürünün Düşük Ve Yüksek Sıcaklık Karbonizasyon Ürünlerinin İncelenmesi*, Uluslar Arası Kömür Teknolojisi Semineri, (1983).
- [144] VUTHALURU, H.B., *Thermal Behaviour of Coal/Biomass Blends During Co-Pyrolysis*, Fuel Processing Technology, **85**, 141-155, (2003).
- [145] GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., YANG, J. ve ROY, C., *Co-pyrolysis of Sugarcane Bagasse with Petroleum Residue. Part I thermogravimetric Analysis*, Fuel, **80**, 1245-1258, (2001).
- [146] DARMSTADT, H., GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., CAO, N. ve ROY, C., *Co-pyrolysis under vacuum of Sugarcane Bagasse and Petroleum Residue. Properties of the Char and Activated Char Products*, Carbon, **39**, 815-825, (2001).
- [147] GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., YANG, J. ve ROY, C., *Co-pyrolysis of Sugarcane Bagasse with Petroleum Residue. Part II Product Yields and Properties*, Fuel, **81**, 893-907, (2002).
- [148] SHARYPOV, V.I., MARIN, N., BEREGOVTSOVA, N.G., BARYSHNIKOV, S.V., KUZNETSOV, B.N., CEBOLLA, V.L. ve WEBER, J.V., *Co-pyrolysis of Wood Biomass and Synthetic Polymer Mixtures. Part I: Influence of Experimental Conditions on the Evolution of Solids, Liquids and Gases*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **64**, 15-28, (2002).
- [149] MARIN, N., SHARYPOV, V.I., BEREGOVTSOVA, N.G., BARYSHNIKOV, S.V., KUZNETSOV, B.N., CEBOLLA, V.L. ve WEBER, J.V., *Co-pyrolysis of Wood Biomass and Synthetic Polymer Mixtures. Part II: Characterisation of the Liquid Phases*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **65**, 41-55, (2002).
- [150] MARIN, N., SHARYPOV, V.I., BEREGOVTSOVA, N.G., BARYSHNIKOV, S.V., KUZNETSOV, B.N., CEBOLLA, V.L. ve WEBER, J.V., *Co-pyrolysis of Wood Biomass and Synthetic Polymer Mixtures. Part III: Co-pyrolysis of wood Biomass and Synthetic Polymer*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **66**, 48-75, (2002).
- [151] BEKAR, S., *Aspir Bitkisinden Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi*, Lisans Tezi, 74-75, (2005).
- [152] [Http://www.ttae.gov.tr/makaleler/aspir.htm](http://www.ttae.gov.tr/makaleler/aspir.htm)
- [153] KOÇKAR, Ö.M., BEİS, S.H., ONAY, Ö., *Aspir Pirolyzi, Ekstraksiyon ve Ürünlerinin Karakterizasyonu*, Proje, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2002).
- [154] PROBSTEIN, R.F.ve HICKS, R.E., *Syntheticfuels*, McGraw-HIH Chemical Engineering Series, Japan, (1982).
- [155] Coal Information Report, OECD/IEA, Paris, (1983).
- [156] TS., Türk Standartları Enstitüsü, Yağlı Tohum Su ve Uçucu Miktar Tayini, TS 1632, 1. Baskı, Nisan (1974).
- [157] ASTM, *Standart Test Method for Ash in Wood*, In ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standarts, Easton, MD, USA, D 1102-84, (1983).

- [158] ASTM, *Standart Test Method for Volatile Matter in The Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel-3*, In ASTM Annual Book of Amerikan Society for Testing and Materials Standarts, Easton, MD, USA, E 897-82, (1983).